

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITE DE NANCY
COLLECTION DES THESES DE LA FACULTE DES SCIENCES

PHYSIQUE

PREMIERE THESE

Etude de la texture des empilements de grains
Application à la détermination
de la perméabilité des mélanges binaires
en régime moléculaire, intermédiaire, laminaire

DEUXIEME THESE

Limitations actuelles au développement industriel
de la chromatographie préparative

Présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques
(Mention Sciences Appliquées)

par Roger BEN AÏM

Ingénieur des Industries Chimiques
Maître Assistant de Génie Chimique
soutenues le
devant la Commission d'Examen

JURY :

MM. X. DUVAL, Président
P. LE GOFF, Examinateur
J. BASTICK, Examinateur

1970



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555002_0013

PUBLICATIONS DE L'UNIVERSITE DE NANCY
COLLECTION DES THESES DE LA FACULTE DES SCIENCES

PHYSIQUE

PREMIERE THESE

Etude de la texture des empilements de grains
Application à la détermination
de la perméabilité des mélanges binaires
en régime moléculaire, intermédiaire, laminaire

DEUXIEME THESE

Limitations actuelles au développement industriel
de la chromatographie préparative

Présentées à la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences Physiques
(Mention Sciences Appliquées)

par Roger BEN AÏM

Ingénieur des Industries Chimiques
Maître Assistant de Génie Chimique
soutenues le
devant la Commission d'Examen

JURY :

MM. X. DUVAL, Président
P. LE GOFF, Examineur
J. BASTICK, Examineur

Etude de la partie des...
Agriculture et la...
de la...
un...
un...

1911

1911

1911

1911

1911



1911

1911

1911

ANNEE SCOLAIRE 1969/70

DOYEN : M. AUBRY
ASSESEUR : M. GAYDoyens honoraires : MM. CORNUBERT - ROUBAULT -Professeurs honoraires : MM. RAYBAUD - LAFFITTE - LERAY - JOLY - LAPORTE - EICHBORN - CAPELLE - GODEMENT - DUBREIL - L. SCHWARTZ - DIEUDONNE - LONG-CHAMBON - LETORT - DODE - GAUTHIER - GOUDET - OLMER - CORNUBERT - CHAPELLE - GUERIN - WAHL -Maîtres de Conférences honoraires : MM. LIENHART - PIERRET - M^{lle} MATHIEU -PROFESSEURS

MM.			
ROUBAULT	Géologie	GAYET	Physiologie
VEILLET	Biologie Animale	HADNI	Physique
BARRIOL	Chimie Théorique	*BASTICK	Chimie
BIZETTE	Physique	DUCHAUFOUR	Pédologie
GUILLIEN	Electronique	GARNIER	Agronomie
LEGRAS	Mécanique Rationnelle	NEEL	Chimie Organique Indus.
BOLFA	Minéralogie	BERNARD	Géologie Appliquée
NICLAUSE	Chimie	*CHAMPIER	Physique
FAIVRE	Physique Appliquée	*GAY	Chimie Biologique
AUBRY	Chimie Minérale	STEPHAN	Zoologie
COPPENS	Radiogéologie	*CONDE	Zoologie
DUVAL	Chimie	*WERNER	Botanique
FRUHLING	Physique	EYMARD	Calcul Différentiel & Inté.
HILLY	Géologie	LEVISALLES	Chimie Organique
LE GOFF	Génie Chimique	FELDEN	Physique
SUHNER	Physique Expérimentale	*GOSSE	Mécanique Physique
CHAPON	Chimie Biologique	*DAVOINE	Physique (ENSMIN)
HEROLD	Chimie Minérale Indus.	HORN	Physique (1 ^o cycle)
SCHWARTZ B.	Exploitation Minière	*ROCCI	Géologie
MALAPRADE	Chimie	DELPUECH	Chimie Physique
*MANGENOT	Botanique		

N... Chimie Biologique
 N... Mécanique Appliquée
 N... Analyse Supérieure
 N... Méthodes Mathématiques de la Physique
 N... Mécanique Rationnelle

(*) Professeur titulaire à titre personnel

PROFESSEURS SANS CHAIRE

Mme BASTICK	Chimie P.C. EPINAL	BALESDENT	Thermodynamique, Chimie Appliquée (ENSIC)
MM GUDEFIN	Physique	BLAZY	Minéralogie Appliquée (ENSG)
VUILLAUME	Psychophysiologie	JANOT	Physique P.C. EPINAL
FRENTZ	Biologie Animale	CACHAN	Entomologie Appliquée (ENSA)
MARI	Chimie (ISIN)	JACQUIN	Pédologie et Chimie Agricoles
AUROUZE	Géologie	MAINARD	Physique M.P.
DEVIOT	Physique du Solide	MARTIN	Chimie P.C.
FLECHON	Physique P.C.	PAULMIER	Mécanique Expérimentale
Mlle HUET	Mathématiques C.B.G.	PROTAS	Minéralogie
VIGNES	Métallurgie		
JURAIN	Géologie C.B.G.		

MAITRES DE CONFERENCES

MM JOZEFOWICZ	Physico-Chimie	GERL	Physique (ENSEM)
RIVAIL	Chimie Appliquée (CUCES)	ROQUES	Chimie Minérale
VILLERMAUX	Génie Chimique	FERRIER	Mathématiques
METCHE	Biochimie Appliquée (Brasserie)	GILORMINI	Mécanique (ISIN)
PAIR	Mathématiques Appliquées	DEXHEIMER	Botanique
BAUMANN	Physique 1 ^o cycle	CASTRO	Chimie Organique
DURAND	Physique	N...	Mécanique des fluides (ISIN)
GRANGE	Physique (ISIN)	N...	Mathématiques
DEPAIX	Probabilités et statistiques	N...	Mathématiques P.C.
BAVEREZ	Chimie (ENSIC)	N...	Mathématiques C.B.G.
CHAMBON	Exploitation Min. (Mines)	N...	Physiologie Animale
HUSSON	Physique (ENSEM)	N...	Mathématiques M.P.
WEISSLINGER	Physique	N...	Chimie Organique
		N...	Chimie (ENSIC)
		N...	Mathématiques

CHARGES D'ENSEIGNEMENTS

MM. AMARIGLIO - COEURE - DAVRAINVILLE - GIRARDEAU - HILY - MAURIN -
NOVERRAZ - OVAERT - RUYER - WEBER -

A MARIANNE et HELENE

AVANT-PROPOS

Le présent travail a été effectué dans le département de Génie Chimique de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, sous la direction de Monsieur le Professeur LE GOFF.

Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance aussi bien pour le soutien qu'il n'a cessé de m'accorder tout au long de ces recherches que pour l'exemple qu'il m'a donné d'un enthousiasme créateur au service de l'enseignement et de la recherche.

Si je lui dois ma formation de chercheur, je lui dois également une partie de ma formation humaine car ces années ont été pour moi une période d'épanouissement favorisée par le développement rapide du laboratoire et son ouverture vers l'extérieur.

Assistant puis Maître Assistant, j'ai particulièrement apprécié la qualité des rapports que j'ai pu avoir avec Monsieur le Professeur BASTICK, directeur de l'E.N.S.I.C. auprès de qui j'ai toujours trouvé un appui bienveillant. C'est dire combien je suis sensible à sa présence dans mon jury.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur DUVAL d'avoir bien voulu manifester son intérêt pour ce travail en acceptant de faire partie du jury.

Ma reconnaissance va aux professeurs M. KAMENETZKI et A. LASZLO qui l'un au début, l'autre à la fin de ce travail, m'ont fait profiter de leur expérience et de leurs conseils. Elle va également au professeur J. KRASUK qui sait rendre contagieuse sa passion pour ce qu'il entreprend et avec qui j'ai eu plaisir à travailler pendant un an à la Faculté des Sciences de BUENOS AIRES.

En saluant ici tous mes camarades de laboratoire qu'il me soit permis d'accorder une mention particulière aux "anciens de la rue Grandville" : A. CASSUTO, L. LE BEC, P. LE LEC, J.P. MALENCE, A. PENTENERO, C. PROST, J. WACH, comme aux membres du groupe "filtration" :

P. LE LEC, D. LECLERC, J.P. HERZIG. Au cours de réflexions communes, de rencontres, de discussions parfois austères souvent animées sur les propriétés des empilements de particules, se sont tissés des liens d'amitié.

Que A. BARBE et à travers lui les élèves de 3ème année et de Section Spéciale qui ont pris part au titre de leur "recherche personnelle" à des travaux voisins de ceux exposés ici, trouvent un remerciement pour leur concours.

Je voudrais enfin remercier tous ceux qui ont permis la réalisation de ce travail, Monsieur LITAIZE pour ses conseils toujours judicieux, la sympathique équipe de l'atelier de Génie Chimique, Monsieur CHANUT qui m'a initié au soufflage du verre, Mademoiselle HENRY qui a dactylographié ce manuscrit, tout le personnel technique et administratif de l'Ecole et du Centre de Cinétique, et particulièrement Monsieur MAXANT dont l'efficacité tranquille et silencieuse trouve une réponse à tous les petits problèmes matériels quotidiens.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 - La porosité	4
CHAPITRE 2 - La coordinance des empilements désordonnés de sphères Application aux mélanges binaires	41
CHAPITRE 3 - La perméabilité des mélanges binaires de grains sphériques en régime laminaire	61
CHAPITRE 4 - Perméabilité en régime intermédiaire et moléculaire	77
CONCLUSION	97

La nomenclature et la bibliographie se trouvent en fin de chaque chapitre.

Les figures et annexes sont rassemblées dans un fascicule (table des annexes p. 33 de ce fascicule).

INTRODUCTION

On peut faire dater de la deuxième moitié du siècle dernier le début de l'étude scientifique des milieux poreux. Et dès cette époque on constate que les milieux poreux apparaissent dans des domaines très divers et qu'on les étudie en conséquence avec des points de vue différents d'une discipline à l'autre : les géologues s'intéressent à la texture des roches poreuses, ce qui intéresse l'ingénieur DARCY chargé d'alimenter en eau la ville de Dijon, c'est avant tout l'écoulement des fluides à travers le milieu.

Au fur et à mesure que des industries nouvelles se développent (extraction du pétrole, matériaux de construction, grande industrie chimique, énergie atomique) l'importance des milieux poreux ne cesse de croître : actuellement des problèmes aussi vitaux que l'irrigation ou la lutte contre la pollution nécessitent une connaissance approfondie des milieux poreux.

Indépendamment des disciplines où la texture seule du milieu poreux continue à être le centre d'intérêt, les travaux de ces dernières décennies tentent de faire le lien entre la texture et les phénomènes de transport dont le milieu poreux est le siège (transports de quantité de mouvement, de matière, de chaleur).

Mais qu'entend-t-on par milieu poreux ? On englobe sous ce vocable des milieux présentant un ensemble de propriétés communes (milieu à deux phases dont une solide, perméabilité aux fluides) et caractérisables par des paramètres identiques (porosité, surface spécifique, distribution des dimensions de pores).

A l'intérieur de cette définition générale une classification peut être opérée :

- la phase solide est continue (roches, éponges) : le milieu aura les propriétés mécaniques d'un solide ;
- la phase solide est discontinue : il s'agit d'un empilement (ou lit) de particules.

Ce lit pourra être fixe, fluidisé, mobile. Un lit fixe pourra être ordonné ou désordonné, et dans ce dernier cas on distinguera entre un lit compact et un lit lâche.

Nous avons volontairement limité notre étude au cas des lits *fixes* constitués par des empilements *désordonnés* et *compacts* de particules en nous fixant comme objectif de répondre à la question suivante :

La connaissance géométrique (formes, dimensions) des particules composant un empilement permet-elle de déduire les propriétés de ce lit ?

Les principes de DESCARTES, s'ils ne fournissent pas la réponse à cette question nous ont du moins suggéré la méthode :

- diviser chacune des difficultés examinées "en autant de parcelles qu'il se pourrait et qu'il serait requis pour les mieux résoudre"

- commencer "par les objets les plus simples et les plus aisés à connaître pour monter peu à peu comme par degrés, jusqu'à la connaissance des plus composés ..."

Nous avons donc d'abord étudié des empilements de grains sphériques monodimensionnels, puis des mélanges binaires de grains sphériques. Nous avons enfin étendu les conclusions obtenues au cas de mélanges de grains sphériques et de particules de forme très différente (fibres ou écailles).

L'étude expérimentale et théorique a porté sur les propriétés suivantes des milieux poreux ainsi constitués.

1) La porosité

Elle joue un rôle dans pratiquement toutes les opérations où intervient un milieu poreux. Partant de l'empilement désordonné compact de grains sphériques, nous proposons un modèle rendant compte des perturbations provoquées par une paroi ou par des particules plongées dans le lit, ce qui conduit à une expression de la porosité des mélanges en fonction de leur composition.

2) La coordinance

C'est le nombre de grains au contact ou voisins d'un grain donné. Cette grandeur joue un rôle important dans les phénomènes de rétention capillaire comme dans le transfert de chaleur par conduction.

Le même modèle précédemment utilisé permet une détermination de la coordinance.

3) La perméabilité en régime laminaire

Elle intervient lors des écoulements monophasés à faible vitesse ce qui est en particulier le cas de la filtration liquide : l'étude des mélanges binaires de particules nous conduira à une approche théorique du mode d'action des adjuvants de filtration.

4) La perméabilité en régime intermédiaire ou moléculaire

Elle caractérise les écoulements gazeux lorsque le libre parcours moyen des molécules est du même ordre de grandeur ou plus grand que le diamètre des pores : le procédé de séparation isotopique par diffusion gazeuse s'effectue dans de telles conditions.

L'ensemble de ces propriétés devrait permettre de prévoir le comportement d'un milieu poreux ou de concevoir un milieu mieux adapté aux phénomènes dont il est le siège, ceci dans les limites de notre étude c'est à dire dans le cas de milieux obtenus à partir d'empilements de grains de forme géométrique connue.

1 - LA POROSITE

11 - EFFET DE PAROI

- 111 - Le modèle à zone perturbée
- 112 - Comparaison avec les résultats expérimentaux

12 - POROSITE DES MELANGES BINAIRES DE GRAINS SPHERIQUES

121 - Etude expérimentale

- 1211 - Les constituants du mélange
- 1212 - Mode de réalisation du lit
- 1213 - Méthode de mesure de la porosité
- 1214 - Résultats de nos expériences

122 - Analyse des résultats expérimentaux

- 1221 - Revue bibliographique
- 1222 - Interprétation théorique proposée
 - 12221 - L'eutectique
 - 12222 - Interprétation des volumes apparents
- 1223 - Variation de la porosité des mélanges binaires avec leur titre volumique d'après la théorie proposée

13 - POROSITE DES MELANGES BINAIRES DE SPHERES ET D'OBJETS A SYMETRIE CYLINDRIQUE

- 131 - Développement d'une théorie
- 132 - Application aux objets en forme de plaques ou d'écailles
- 133 - Application aux objets en forme de fibres ou de cylindres longs
 - 1331 - Cas où $\beta > 0,152$
 - 1332 - Cas où $\beta < 0,152$
- 134 - Conclusion

NOMENCLATURE et BIBLIOGRAPHIE p. 37 à 40

1 - LA POROSITE

De nombreux milieux naturels présentent une texture analogue à celle d'un "empilement désordonné de sphères". C'est pourquoi des spécialistes de diverses disciplines ont étudié les propriétés géométriques de tels empilements. Leur but était d'obtenir une description quantitative de la texture des milieux poreux et agrégés-technologie des réfractaires [1], manutention [2], colonnes à garnissage [3,4], géologie des sols [5], matériaux nucléaires [3].

Par ailleurs les théoriciens de l'état liquide ont vu dans ces empilements un modèle de la disposition non ordonnée des molécules à l'état liquide [7].

Au cours de ces dernières années, les propriétés générales des empilements ordonnés et désordonnés de sphères ont été analysés dans des ouvrages [6], des mises au point [7] et une revue bibliographique récente [8].

La propriété des empilements la plus simple à mesurer et la plus importante est la "porosité" ou rapport du volume laissé libre entre les grains au volume total de l'empilement.

De nombreux auteurs ont effectué des mesures de porosité après avoir versé des sphères identiques dans un récipient de forme et de dimensions variables, le tout étant plus ou moins tassé par vibration ou compression.

De l'ensemble de ces expériences, dont les résultats figurent dans le Tableau 1, il nous faut retenir les points suivants :

Les auteurs anglo-saxons distinguent généralement deux états de tassement qu'ils dénomment :

"close packing" ou empilement compact

"loose packing" ou empilement lâche

Le second correspond aux sphères versées en vrac dans le

réceptient. L'état de tassement correspondant n'est pas très reproductible. On conçoit aisément qu'il en soit ainsi puisque la porosité dépend dans une large mesure de la manière de verser. Toutefois cette porosité ne dépasse jamais 0,42.

TABLEAU 1

Porosité des empilements désordonnés de
sphères loin de toute paroi

Auteurs	Réf.	Matériaux	Diamètre	Porosité
WESTMAN, HUGILL	9	Plomb	4,75	0,369
			3,75	0,369
			2,75	0,370
			1,75	0,369
		Acier Pois de Californie Grains de Pavot Sables	7,80	0,392
			6,75	0,375
			1,00	0,398
			4,4-0,087	0,38-0,45
RICE	10			0,371
SCOTT	11,14	Acier	3,15	0,363
				0,366
				0,366
BERNAL, MASON	12	Acier	6,30	0,38
				0,38
SMITH, FOOTE, BUSANG	13	Plomb	3,72	0,359
Nos résultats		Verre	0,545	0,35 (5)
			1,01	

L'empilement désordonné compact semble au contraire correspondre à une porosité déterminée : on l'obtient en tassant au maximum l'empilement précédent. D'après les résultats reportés au Tableau 1, on voit que tous les auteurs [9-14] ont trouvé des porosités comprises entre 0,36 et 0,38. De ces mesures, les plus précises sont celles de SCOTT [11] qui, tenant compte de l'effet de paroi, a montré que la porosité

limite, loin de toute paroi, ne dépendait pas de la forme du récipient. Elle ne dépend pas davantage, contrairement à ce que l'on pourrait croire, du coefficient de frottement à la surface des sphères, puisque les divers auteurs opérant avec des matériaux très différents ont trouvé des résultats semblables. On peut donc adopter pour porosité d'un empilement désordonné compact la valeur proposée par SCOTT [11] : 0,36 (3).

11 - EFFET DE PAROI

Nous venons de voir que pour un empilement dense, loin de toute paroi, $\epsilon_0 \neq 0,36$. En fait, si la dimension moyenne D du récipient n'est pas infiniment grande en comparaison du diamètre des grains, la valeur mesurée de la porosité est toujours supérieure à 0,36.

Afin de compléter les résultats existant dans la littérature [3,11,15], nous avons déterminé la porosité de sphères contenues dans un récipient cylindrique dont la surface latérale représente 90 % au moins de la surface totale de façon à minimiser l'effet de bout : des billes d'acier (destinées à la fabrication des roulements) de 4,00 mm de diamètre sont versées dans un cylindre d'aluminium alésé à des diamètres croissants de 10,00 à 33,00 mm. L'ensemble est soumis à des vibrations jusqu'à ce que la porosité soit stabilisée.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

d/D	0,400	0,308	0,235	0,182	0,160	0,121
ϵ	0,480	0,450	0,436	0,419	0,413	0,393

Ces résultats ainsi que d'autres également obtenus dans des récipients cylindriques [3,11,15] sont reportés sur la figure 1.

On peut constater que la porosité croît de façon assez régulière avec le rapport d/D du diamètre des grains au diamètre du récipient.

Pour expliquer cette variation, considérons un empilement désordonné de N grains sphériques identiques de volume $w = \pi d^3/6$. Appelons V le volume apparent du lit formé par ces N grains dans un récipient dont la dimension caractéristique est D, et V_0 le volume qu'occuperait ce même lit s'il n'y avait aucune perturbation à la paroi. Nous avons :

$$Nw = V_0 (1 - \epsilon_0) = V (1 - \epsilon) \quad (1)$$

ϵ est la porosité globale apparente du lit perturbé par la paroi et nous conviendrons d'appeler "coefficient de perturbation par la paroi", le rapport :

$$P = \frac{V}{V_0} = \frac{1 - \epsilon_0}{1 - \epsilon} \quad (2)$$

Envisageant le problème de façon différente, plusieurs auteurs [16-19] ont étudié directement la variation *locale* de porosité au voisinage d'une paroi. Les résultats de ces auteurs sont qualitativement semblables : la porosité est maximale à la paroi même ($\epsilon=1$) puis passe par un minimum à une distance $d/2$ de la paroi (supposée plane) et elle présente ensuite une variation sinusoïdale amortie avant de se stabiliser à la valeur ϵ_0 , à une distance de l'ordre de 4 à 5 diamètres de la paroi (fig. 2)*.

Mais les valeurs numériques données par chaque auteur diffèrent assez sensiblement. Nous retiendrons toutefois de ces études que l'effet de paroi (la perturbation provoquée par la paroi) est presque totalement localisé dans une couche adjacente à la paroi dont l'épaisseur Z est de l'ordre de $d/2$ (fig. 3)*. Nous proposons donc un modèle représentatif de l'empilement réel où la porosité à une valeur "perturbée" ϵ' dans cette couche d'épaisseur Z et la valeur moyenne constante ϵ_0 partout ailleurs (voir fig. 4)*.

En adoptant ce modèle, le calcul du coefficient de perturbation, tel que nous l'avons défini précédemment, conduit aux résultats suivants (au 2^o ordre près) :

$$\frac{V}{V_0} \neq 1 + 4 \frac{\epsilon' - \epsilon_0}{1 - \epsilon_0} \cdot \frac{Z}{D} \quad \text{pour une paroi cylindrique.} \quad (3)$$

Un calcul identique (cf. annexe 1) conduit à :

$$\frac{V}{V_0} \neq 1 + 6 \frac{\epsilon' - \epsilon_0}{1 - \epsilon_0} \cdot \frac{Z}{D} \quad \text{pour une paroi sphérique.} \quad (4)$$

D'après les considérations exposées plus haut, nous pouvons poser en première approximation :

$$Z = d/2 \quad (5)$$

et les équations (3) et (4) deviennent alors :

$$\frac{V}{V_0} \neq 1 + 2 \frac{\epsilon' - \epsilon_0}{1 - \epsilon_0} \cdot \frac{d}{D} \quad (6)$$

$$\frac{V}{V_0} \neq 1 + 3 \frac{\epsilon' - \epsilon_0}{1 - \epsilon_0} \cdot \frac{d}{D} \quad (7)$$

(*) La courbe *différentielle* (fig. 2) représente la variation de la porosité d'un élément différentiel de volume du lit en fonction de la distance de cet élément à la paroi.

Les courbes *intégrales* (fig. 3 et 4) représentent la variation de la porosité globale d'une couche adjacente à la paroi en fonction de l'épaisseur de cette couche.

111 - LE MODELE A ZONE PERTURBEE

Pour déterminer complètement la relation linéaire entre le "coefficient de perturbation par la paroi" et le rapport des diamètres d/D , il suffit donc d'évaluer ϵ' .

Autrement dit, quelle est la porosité moyenne de la zone perturbée au voisinage d'une paroi limitant un lit de sphères ? La question a déjà été posée de cette façon [20] mais les auteurs avaient alors apporté une réponse trop grossière en proposant $\epsilon'=1$.

Reprenons ce problème de manière rigoureuse.

On peut imaginer deux situations limites.

1111 - Compacité maximale :

Les sphères de la première couche sont disposées suivant un pavage hexagonal compact sur la paroi. On peut facilement calculer la porosité de la zone perturbée.

$$\epsilon' = 1 - \frac{2}{3} \frac{\pi}{2\sqrt{3}} = 0,395$$

Remarquons que même dans ce cas cette porosité est supérieure à celle d'un lit de sphères au hasard.

1112 - Compacité minimale :

On peut calculer une limite supérieure de la porosité de la zone perturbée en isolant par la pensée dans un empilage de sphères celles dont les centres sont compris entre deux plans parallèles distants de 1 diamètre d .

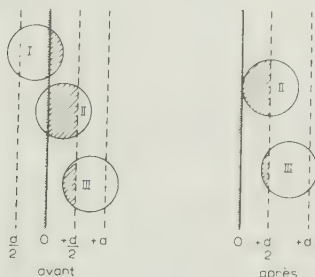


Figure 5

La porosité à l'intérieur de ce domaine est la porosité ϵ_0 de l'empilage de sphères.

Une paroi plane insérée suivant X'X dans ce domaine aura pour effet d'éliminer les sphères dont le centre se trouve à gauche de X'X par exemple et de conserver les autres.

Statistiquement il y a autant de centres de sphères à droite qu'à gauche de X'X et la porosité dans le domaine déterminé passera donc de :

$$\varepsilon_0 \text{ à } \varepsilon' = \frac{1+\varepsilon_0}{2}$$

si

$$\varepsilon_0 = 0,36 \quad \varepsilon' = 0,68$$

Nous obtenons une limite supérieure de la porosité car nous avons négligé les sphères dont une partie se trouve dans le domaine bien que le centre n'y soit pas.

Un cas intermédiaire est sans aucun doute plus proche de la réalité.

1113 - Cas intermédiaire :

En réalité dans le domaine compris entre deux plans parallèles distants de $d/2$, il y a trois classes de sphères (fig. 5) :

- Classe I, sphères de centre compris entre $-d/2$ et 0
- Classe II, sphères de centre compris entre 0 et $+d/2$
- Classe III, sphères de centre compris entre $d/2$ et d .

Si maintenant nous matérialisons ce plan pour en faire une paroi, la classe I est supprimée, la classe III n'est pas perturbée et la classe II est repoussée de façon telle que tous les centres viennent à la distance $d/2$.

Avant matérialisation de la paroi, le volume de matière dans la tranche $(0, d/2)$ était :

$$(V_m)_0 = N (\bar{v}_I + \bar{v}_{II} + \bar{v}_{III}) = N \frac{\pi d^3}{6} \quad (8)$$

où N est le nombre de sphères dans chacune des classes et $\bar{v}_I$, $\bar{v}_{II}$, $\bar{v}_{III}$ la moyenne sur les N sphères de chaque classe du volume compris dans la tranche $(0, d/2)$.

Après matérialisation de la paroi, le volume de matière dans cette même tranche perturbée, devient :

$$(V_m)_p = N \left(\frac{\pi d^3}{12} + \bar{v}_{III} \right)$$

On calcule $\bar{v}_{III}$ par intégration. En admettant que toutes les positions de centres de sphères sont également probables, on trouve :

$$\bar{v}_{III} = \frac{\pi d^3}{32} \quad \text{avec} \quad \bar{v}_I = \bar{v}_{III} \text{ par symétrie, d'où il vient}$$

$$(V_m)_p = N \frac{11 \cdot \pi d^3}{96} \quad (9)$$

Si ε_0 est la porosité initiale du lit de grains avant matérialisation du plan et si ε' est la porosité moyenne de la couche perturbée d'épaisseur $d/2$, il vient :

$$\frac{(V_m)_o}{1-\varepsilon_o} = \frac{(V_m)_p}{1-\varepsilon'}$$

d'où en substituant les valeurs de $(V_m)_o$ et $(V_m)_p$ d'après (8) et (9) :

$$\frac{1-\varepsilon'}{1-\varepsilon_o} = \frac{11}{16} \quad (10)$$

En faisant $\varepsilon_o = 0,36$, il vient $\varepsilon' = 0,56$

Reportons ces valeurs de ε_o et ε' dans les équations (6) et (7). Nous obtenons :

$$\frac{V}{V_o} \neq 1 + 0,6 \frac{d}{D} \quad (\text{récipient cylindrique}) \quad (11)$$

$$\frac{V}{V_o} \neq 1 + 0,9 \frac{d}{D} \quad (\text{récipient sphérique}) \quad (12)$$

112 - COMPARAISON AVEC LES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons complété les résultats déjà cités par une série de mesures portant sur des récipients sphériques (ballons de verre) dans lesquels ont été versés des billes d'acier de différents diamètres permettant d'atteindre des rapports d/D compris entre 0,05 et 0,156 .

Les figures 6 et 7 montrent le bon accord entre ces droites théoriques et les résultats expérimentaux. Le modèle simple que nous avons proposé permet donc de rendre compte de la perturbation provoquée par une paroi dans un lit de sphères identiques.

En première approximation, tout se passe comme si la paroi "repoussait" seulement les grains qui auraient été situés dans la première couche et ne perturbait pas les couches suivantes. Il est également intéressant de constater que cet effet est indépendant de la courbure de la paroi : ε' , calculé dans le cas d'une paroi plane, rend compte des résultats expérimentaux obtenus dans des récipients sphériques ou cylindriques. Nous allons voir que la généralité de ce résultat est encore plus grande.

Dès maintenant toutefois, nous pouvons conclure :

1) que la porosité d'un empilement désordonné compact de grains sphériques de même diamètre, loin de toute paroi, est défini avec une bonne précision: $\varepsilon_o \sim 0,36$;

2) qu'il est possible de prévoir l'influence d'une paroi sur la porosité d'un tel lit.

REMARQUE : SCOTT [11] a procédé à des expériences analogues que nous n'avons pu exploiter faute des résultats bruts.

12 - POROSITE DES MELANGES BINAIRES DE GRAINS SPHERIQUES

Pourquoi ce choix ?

Les mélanges binaires ont fait l'objet de nombreux travaux [3,6,9,21-42] parce qu'ils présentent une complexité intermédiaire entre le cas idéal d'un lit de grains identiques et le cas réel d'un lit de grains à granulométrie plus ou moins étalée. Une publication assez récente [39] propose d'ailleurs de considérer un mélange à N constituants comme la juxtaposition de mélanges binaires.

Ces mélanges offrent d'autre part un intérêt intrinsèque car ils peuvent aider à la compréhension d'une opération comme la filtration. Le colmatage d'un milieu poreux filtrant par les particules de la suspension qui le traverse peut être assimilé à la formation d'un mélange binaire.

121 - ETUDE EXPERIMENTALE

Nous avons mesuré la porosité d'empilements obtenus par mélangeage de deux lots de billes de verre de diamètre différent, en nous attachant à faire apparaître l'influence du rapport des diamètres et de la composition du mélange.

1211 - Les constituants du mélange

Les lots de billes provenant de la Centrale de Verreries présentent une granulométrie trop étalée et il est nécessaire de procéder à un tamisage*. Après tamisage chaque lot a été caractérisé par une courbe granulométrique portée sur papier à échelle galtonienne. Sur un tel papier une distribution log normale est représentée par une droite.

Les points expérimentaux permettent de tracer avec une assez bonne approximation une droite moyenne qui fournit immédiatement le diamètre moyen et l'écart type (voir fig. 8).

(*) Par ailleurs un dispositif spécialement conçu à cet effet nous a permis d'éliminer les particules ne présentant pas une forme sphérique (cf. figure 9).

Cette détermination suppose que les écarts à la loi log normale soient faibles. Pour confirmer ces résultats, nous avons utilisé une seconde méthode peu sensible à la loi de distribution (cf. annexe 1) et avons pu constater que ces deux méthodes donnaient sensiblement les mêmes résultats.

En plus de d_m , nous avons également calculé d_s : diamètre des sphères ayant même surface spécifique que l'échantillon :

$$d_s = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2}$$

et d_v tel que :

$$d_v^3 \sum n_i = \sum n_i d_i^3$$

soit

$$d_v^3 = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i}$$

Les caractéristiques des lots utilisés sont résumées dans le tableau ci-dessous :

	I	II	III	IV	V
d_m	4730	2540	1540	1010	545
σ	130	90	120	50	75
d_v	4740	2550	1545	1010	555
d_s	4747	2555	1560	1015	565

Les diamètres sont exprimés en microns.

Le très faible écart entre les valeurs de ces différents diamètres est une preuve que les particules ont une forme très voisine de la sphère puisque l'écart à la sphéricité est souvent repéré par le rapport de ces diamètres.

1212 - Mode de réalisation du lit

La difficulté majeure consiste à réaliser un mélange homogène et isotrope de concentration donnée.

Les méthodes habituelles du mélangeage se prêtent mal, et au matériau que nous utilisons (billes de verre), et au récipient dans lequel nous voulons réaliser le mélange : une colonne en verre industriel de 10 cm de diamètre et 50 cm ou 1 m de haut.

Nous avons essayé de faire le mélange à part et de le verser

ensuite dans la colonne : nous avons dû constater qu'une ségrégation avait tendance à se faire lors de cette dernière opération.

Les nombreux auteurs qui se sont heurtés à ce problème ont proposé différentes solutions.

Dès 1897, KING [21] décrit avec précision la façon de réaliser un mélange binaire : il a constaté en effet que la porosité du lit dépend du mode de remplissage. Si le matériau est déversé rapidement en grosses quantités, la porosité est élevée ; au contraire, dans le cas de sables, si on les laisse s'écouler lentement on obtient une porosité plus faible. Les porosités les plus faibles et les résultats les plus reproductibles sont obtenus en versant de petites quantités à la fois et en les tassant avec un pilon plat.

WESTMAN et HUGILL [9] se sont attachés à mettre au point un appareil permettant d'obtenir un mélange homogène.

Le cylindre contenant le mélange surmonté d'un piston s'élève lentement et retombe brusquement à raison de 25 fois par minute.

Le piston gradué permet, lorsqu'il repose sur le sommet du lit, de connaître le volume du mélange.

L'opération dure de trente minutes à trois heures selon le mélange : elle est arrêtée lorsqu'on obtient un volume minimum. Une difficulté se présente lorsque le rapport des diamètres est très faible : les petits grains ont tendance à s'accumuler au fond du cylindre. C'est pourquoi dans ce cas, les petits grains sont placés au-dessus des gros au début de l'opération. En cours d'opération, le volume décroît, passe par un minimum, puis croît. C'est ce minimum qui sert à définir la porosité du mélange.

WYLLIE et GREGORY [22] constatent la difficulté d'obtenir des mélanges homogènes et isotropes.

Les méthodes manuelles de mélangeage ne donnent pas de bons résultats : on observe toujours une stratification des grains. C'est pourquoi ces auteurs ont adopté une méthode dont nous nous sommes inspirés pour notre étude.

Le mélange grossièrement réalisé à la main est contenu dans un réservoir fermé par une vanne papillon. Entre ce réservoir et la colonne de mesure, on intercale une "chambre de mélangeage" c'est un réseau de balles élastiques, suffisamment lâche pour permettre l'écoulement des grains, mais conçu de telle manière que les grains ne puissent pas s'écouler directement dans la colonne et soient donc obligés de s'entrechoquer. Les tests réalisés montrent que le mélange obtenu est bien homogène et isotrope.

Une autre méthode [3] consiste à verser les gros grains dans un cylindre de mesure et à les soumettre à des vibrations jusqu'à ce qu'on obtienne une porosité constante. Les petits grains sont alors introduits et la vibration se poursuit jusqu'à obtenir à nouveau un volume minimal. Les gros grains jouent le rôle d'un filtre qui se sature progressivement de petits grains.

Récemment NAAR et ses collaborateurs [39] ont utilisé un appareil identique dans son principe à celui de WYLLIE et GREGORY [22], toutefois deux modifications ont été apportées :

- les billes de verre utilisées arrivent séparément à débit constant au-dessus de la chambre de mélangeage (la constance du débit est simplement assurée par écoulement à travers un orifice calibré) ;

- la chambre de mélangeage est constituée par une série de 5 tamis espacés de 5 cm environ dont la maille dépend de la taille des particules (3 fois la taille des plus grosses environ).

En définitive l'appareil qui nous a servi à réaliser les mélanges s'apparente à ce dernier.

En effet, au-dessus de la colonne destinée à recevoir le lit poreux, nous avons placé une chambre de mélangeage constituée par un "quinquonce à 3 dimensions" de grosses billes.

Ce "tamis" a été surmonté de deux alimentateurs vibrants assurant un débit régulier de chacune des fractions constituant le mélange (cf. fig.10).

Nous n'avons pas répété les tests qui ont prouvé [23] l'homogénéité des mélanges réalisés de cette façon.

1213 - Méthode de mesure de la porosité

La porosité se définit comme le rapport du volume occupé par la phase fluide au volume total du lit.

$$c = \frac{V_f}{V_t}$$

D'autre part, $V_t = V_f + V_g$ (13)

Il s'ensuit que la connaissance de deux des trois volumes qui interviennent dans cette dernière formule suffit pour calculer la porosité.

Dans le cas d'un lit de grains, le volume total est facilement connu.

Des nombreuses méthodes existantes, nous avons choisi les plus simples à mettre en oeuvre pour déterminer V_f et V_g , ce qui a permis le

contrôle de nos résultats par la vérification de la relation (13).

Mesure de V_f

Le montage représenté sur la figure (11) permet de faire monter lentement de l'eau dans le garnissage et de connaître son volume lorsque le sommet du garnissage est atteint.

Les dimensions relativement grandes des billes de verre utilisées ont facilité cette mesure : en particulier nous n'avons pas constaté de différence significative dans les résultats en utilisant une eau dégazée.

Mesure de V_g

C'est en fait une mesure de la masse volumique des lots de sphères. Nous avons constaté que cette densité variait d'un lot à l'autre dans des proportions importantes, ce qui peut s'expliquer par des différences de composition du verre mais également par les bulles d'air incluses dans de nombreuses sphères.

La mesure de la masse volumique a été faite avec beaucoup de soin car de sa précision dépendra en grande partie la précision sur la porosité.

Les résultats qui figurent dans le tableau ci-dessous sont la moyenne de trois mesures. La dispersion est faible : ± 2 unités sur la troisième décimale :

	I	II	III	IV	V
ρ en g.cm^{-3}	2,515	2,507	2,875	2,746	2,991

1214 - Résultats de nos expériences

Ils sont reportés dans les tableaux en annexe et la figure 12. Qualitativement nos résultats confirment ceux obtenus par de nombreux auteurs : la porosité d'un mélange de deux lots de sphères de diamètres différents passe par un minimum pour une certaine valeur du titre volumique du mélange.

Les plus caractéristiques de ces résultats sur la porosité de mélanges de grains sphériques de diamètres respectifs d_1 et d_2 sont présentés sur la fig. 12 où l'on a porté la porosité en fonction de la composition du mélange. Pour un rapport d_1/d_2 donné, on observe un minimum de porosité qui correspond, intuitivement, au maximum de petites sphères que l'on peut venir loger entre les grosses sphères préalablement empilées. Ce minimum est un point de rebroussement pour $d_1/d_2 \lesssim 0,2$. Com-

me précédemment, appelons $\epsilon_0 = 0,36$ la porosité observée dans le cas d'un empilement désordonné compact de sphères identiques, loin de toute paroi. Quand le rapport d_1/d_2 tend vers zéro, l'empilement de petites sphères doit présenter cette même porosité ϵ_0 , au sein du volume laissé vide par l'empilement de grosses sphères dont la porosité est également ϵ_0 . Ainsi, la valeur limite de la porosité de "l'eutectique"* doit être ϵ_0^2 quand d_1/d_2 tend vers zéro et on calcule aisément que sa composition exprimée par le titre volumique de petits grains dans le mélange doit être :

$$y_1 = \epsilon_0 / (1 + \epsilon_0)$$

De fait on constate sur la fig. 12 que cette limite théorique est en assez bon accord avec les résultats expérimentaux.

122 - ANALYSE DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

1221 - Revue bibliographique

Il semble que ce soit KING [21] qui, le premier, ait constaté, non sans surprise, que l'on pouvait par un mélange de grains obtenir un lit plus compact que l'empilage régulier le plus dense.

Quelques années plus tard, une loi empirique était dégagée par FULLER et THOMPSON [23,24] pour la composition optimale d'un ciment. Cette question devait susciter d'autres publications [25,26] mais ce sont ANDREASEN [27] WESTMAN et HUGILL [9,28] et surtout FURNAS [29,30] qui, les premiers ont entrepris l'étude systématique de la porosité de mélanges de grains sphériques.

L'un et l'autre constatent qu'un mélange binaire de grains sphériques passe par un minimum de porosité lorsque la composition du mélange varie : le minimum est d'autant plus accusé que le rapport des diamètres d/D est plus faible.

FURNAS essaya d'expliquer ce comportement par une analogie avec les mélanges binaires de liquides.

Comme nous le démontrons plus loin, si on porte le volume spécifique du lit :

$$V = \frac{1}{(1-\epsilon) \times \text{Poids spécifique des grains}}$$

(*) Nous avons appelé "eutectique" le point de rebroussement précédent ; il est en effet certain que ce phénomène est analogue aux eutectiques moléculaires pour lesquels on donne la même interprétation, les petites molécules venant se loger à l'intérieur du réseau pseudo-cristallin des grosses molécules.

en fonction de la composition en poids du mélange x_p , la tangente en tout point de cette courbe permet d'obtenir par intersection avec les axes des ordonnées, le volume spécifique partiel des constituants.

FURNAS [30] montre que dans le cas où les petits grains sont de taille négligeable devant les gros, la courbe du volume spécifique se décompose en deux droites AC et BC (cf. fig.13). Au contraire, lorsque les grains ont tous la même taille, c'est la droite AB qui représente le volume spécifique du lit.

Grâce à ce traitement théorique des cas limites et à des interpolations graphiques, FURNAS généralise ses résultats expérimentaux en présentant les courbes de variation de la porosité en fonction de la composition pondérale pour différentes valeurs du rapport des diamètres des grains.

WESTMANN et HUGILL [9] ont obtenu des résultats concernant la porosité de mélanges binaires et ternaires.

Sans avoir eu apparemment connaissance de la publication de FURNAS, ils proposent une interprétation analogue du minimum de porosité observé. Ils constatent également que le minimum est d'autant plus accusé que le rapport des diamètres d/D est plus faible et tracent la courbe donnant pour différentes valeurs de ce rapport la porosité du mélange contenant 30 % de petits grains : cette composition correspond à peu près à celle du minimum.

D'autres auteurs [31] utilisant vraisemblablement le même procédé de réalisation des mélanges trouvent des résultats analogues.

Quelques années plus tard WESTMANN [28] reprenait les résultats expérimentaux qu'il avait obtenus et proposait une formule établie de la façon suivante (voir fig.13). Si le rapport des diamètres des constituants est égal à 1, c'est la droite AB d'équation: (13)

$$v = Bx + Ay \quad (14)$$

qui représente le volume spécifique du mélange.

Au contraire, si le rapport des diamètres est nul, ce sont

les droites AC $v = x + Ay$ (15)

et BC $v = Bx$ (16)

qui représentent le volume spécifique du mélange.

WESTMAN développe alors une équation empirique de la forme :

$$a^2 + 2 Gab + b^2 = 1 \quad (17)$$

où G est une fonction de d/D qui sera déterminée ultérieurement, qui se décompose en :

	$a + b = 1$	pour $G = 1$
et	$ab = 0$	pour $G \rightarrow \infty$

On peut donc donner à a et b des valeurs telles que l'équation (4) soit équivalente à l'équation (1) pour $G = 1$ et aux équations (2) ou (3) pour $G = \infty$.

Ce qui donne :

$$\frac{v-Bx^2}{A} + 2G \frac{v-Bx}{A} \frac{v+(A-1)x-A}{B-1} + \frac{v+(A-1)x-A^2}{B-1} = 1$$

G a été déterminé empiriquement de façon que l'équation (7) donne le volume apparent obtenu expérimentalement pour une composition volumique de 30 % en petits grains. On en déduit la courbe de variation de $1/G$ en fonction du rapport des diamètres.

Vers la même époque des résultats analogues sur des mélanges binaires et ternaires étaient obtenus par MANEGOLD [32] qui devait par la suite consacrer de très nombreuses publications à cette question [6].

L'analogie entre les empilages binaires de sphères et les solutions binaires proposée par FURNAS devait faire l'objet d'une nouvelle approche par HARMS et GRAFE-KLAPPROTH [33] qui mirent au point pour cette étude un nouveau procédé de réalisation des mélanges.

Si on dissout une mole M d'un corps de masse volumique ρ dans m grammes d'un liquide de masse volumique ρ_ℓ , on obtient une solution de masse volumique ρ_s .

Le volume de la solution est donné par :

$$V_s = \frac{M + m}{\rho_s}$$

Or cette solution a été obtenue par addition de deux volumes : $M/\rho + m/\rho_\ell$. La dissolution a donc occasionné une variation de volume :

$$\Delta V = \frac{M + m}{\rho_s} - \frac{M}{\rho} - \frac{m}{\rho_\ell}$$

Le volume molaire du corps en solution est donc $M/\rho + \Delta V$.

Un mélange binaire de grains pourra donc être considéré comme une solution de petits grains dans un lit de gros grains ou comme une solution de gros grains dans un lit de petits grains.

MANEGOLD [6] donne ainsi l'exemple d'un empilage régulier de coordinance douze, réalisé avec des grosses sphères, dans lequel viennent se loger des sphères beaucoup plus petites ($d/D = 0,01$).

Il constate qu'on peut définir deux domaines complémentaires où le volume molaire du soluté est constant.

Après la période des années 1930 où l'étude de la texture des

milieux poreux et des empilages de grains suscite un nombre impressionnant de publications, il faut attendre ces dernières années pour trouver de nouvelles études systématiques.

WYLLIE et GREGORY [22] n'ont pas étudié systématiquement la porosité de mélange de grains mais leur tentative d'établir une corrélation entre la perméabilité et la porosité, la conductivité, le facteur de forme, etc..., les ont amenés à réaliser de nombreux mélanges. Leurs résultats seront analysés dans la suite de ce travail.

Mc GEARY [3] s'est intéressé à l'empilage d'oxyde d'uranium dans de longs tubes de métal et à la détermination de la distribution optimale de la taille des grains pour obtenir la densité la plus grande. Il obtient de très nombreux résultats expérimentaux sur des mélanges binaires, ternaires et quaternaires.

Les valeurs obtenues confirment que le minimum de porosité se produit pour une composition volumique approximative de 30 % de petits grains. Ce minimum est très net : il prend l'allure d'un point de rebroussement. L'ordonnée du minimum décroît avec le rapport des diamètres : cette décroissance est rapide lorsque ce rapport est inférieur à 1/7 environ.

Nous trouvons dans l'ouvrage de Céramique Générale de JOUENNE [34] une nouvelle tentative d'explication du minimum de porosité des mélanges binaires :

Soit un lit de petits grains ; remplaçons un poids p de petits grains par un gros grain de même poids et de volume v . Le volume de matière n'a pas changé, mais le volume apparent du lit a varié.

On a oté :

$$\frac{v}{1-\epsilon}$$

On a ajouté $v + \delta v$ où δv représente la portion de volume supplémentaire occupée par un gros grain dans un lit de petits grains à cause de l'effet de paroi.

On montre qu'en fonction de sa composition, le volume apparent d'un mélange contenant des gros grains isolés les uns des autres dans un lit de petits grains, sera représenté par une droite d'autant plus inclinée que l'effet de paroi, donc le rapport d/D , sera plus faible. Mais JOUENNE se limite à ces considérations qualitatives et ne cherche pas à obtenir les coordonnées du minimum pour un rapport de diamètre donné.

Une théorie originale et reposant une nouvelle fois sur l'analogie avec des solutions liquides a été proposée par ENGELHARDT [35].

Après avoir constaté que des liquides non polaires ($C S_2$ - Cyclohexane, $C S_2$ - Benzol, Cyclohexane Benzol, etc...) se mélangent en

produisant une augmentation de volume maximale pour une composition en volume de 50 %, WOLF [36] a réalisé des mélanges de figures géométriques planes (cercles et triangles par exemple) et a constaté une porosité minimale pour une composition en surface de 50 %.

ENGELHARDT considère un lot de grains de diamètre d , et de porosité ϵ_1 , et un autre lot formé de grains de diamètre d_2 et de porosité ϵ_2 .

Si on réalise un mélange de composition volumique x en petits grains, on obtient une porosité plus faible que celle des deux lots et on peut écrire :

$$\epsilon_{12} = x \epsilon_1 + (1-x) \epsilon_2 - \Delta \quad (18)$$

Δ sera d'autant plus grand qu'il y a davantage de petits grains et que les espaces entre les gros grains seront plus nombreux.

Δ est donc proportionnel à $x(1-x)$. On peut poser :

$$\Delta = \alpha_{12} x (1-x)$$

α_{12} étant un coefficient de mélange d'autant plus grand que d_1/d_2 sera petit.

L'équation (18) devient :

$$\epsilon_{12} = x \epsilon_1 + (1-x) \epsilon_2 - \alpha_{12} x (1-x)$$

La différentiation montre que le décrément est maximum pour $x = 0,5$ (analogie avec les mélanges de liquides).

Si $\epsilon_1 = \epsilon_2$ le mélange correspondant à $x = 0,5$ est aussi le mélange de porosité minimale.

ENGELHARDT s'appuie sur des résultats précédemment obtenus [21,27,31] pour étayer sa théorie.

Si les résultats de KING sont suffisamment imprécis pour permettre cette interprétation, il n'en va pas de même des résultats de TICEKELL et collaborateurs [31] pourtant cités, ni de ceux de tous les autres auteurs que nous avons cités jusqu'à présent.

L'étude théorique des mélanges de grains continue à faire l'objet de nombreuses publications [37 à 41]. Citons en particulier parmi les dernières, celles de SCHMIDT [37] et de NAAR, WYGAL et HENDERSON [38].

Ces derniers proposent une théorie où l'étude d'un mélange de grains à n diamètres est ramenée à celle d'une série de mélanges binaires.

Les mélanges binaires eux-mêmes sont décrits à partir de l'un des constituants et du mélange à compacité maximale.

SCHMIDT [37] se référant à des résultats antérieurs [31] sur la porosité de mélanges obtenus par vibration trace un réseau de courbes donnant la compacité $(1-\epsilon)$ du mélange en fonction de la concentration pour différentes valeurs du rapport des diamètres : ces courbes présentent un maximum aplati et l'auteur remarque que l'abscisse de ce maximum est pratiquement constante ($\sim 73\%$ de petits grains) dès que le rapport des diamètres devient inférieur à 0,2 (fig. 14).

Récemment enfin, en s'appuyant sur des résultats de SCOTT [11] relatifs à l'effet de paroi dans des récipients sphériques, on a proposé [39] une formule complexe contenant deux paramètres empiriques.

1222 - Interprétation théorique proposée

Lorsque nous avons employé plus haut le terme d'"eutectique", nous faisons apparaître une analogie formelle avec les structures moléculaires et en particulier avec la thermodynamique des solutions binaires. Comme nous venons de le voir, d'après l'étude bibliographique, l'idée en elle-même n'est pas originale mais nous avons cherché d'une part à lui donner une base mathématique rigoureuse, d'autre part à utiliser cette analogie pour étudier quantitativement la porosité des mélanges binaires alors qu'on s'était limité jusqu'à présent à une description qualitative ou à des correlations empiriques.

Par analogie avec la notion de volume *molaire* d'une solution, nous définissons le volume "granulaire" (ou volume apparent) $\bar{V}$ comme le rapport du volume total V au nombre total (N_1+N_2) de grains du mélange binaire :

$$\bar{V} = \frac{V}{N_1+N_2}$$

Cette grandeur prend respectivement les valeurs $\bar{V}_1$ et $\bar{V}_2$ pour les cas extrêmes des corps "purs". Si le mélange était "idéal" (au sens de la thermodynamique), le volume apparent $\bar{V}$ varierait linéairement de $\bar{V}_1$ à $\bar{V}_2$ en fonction du titre "numérique" $x_1 = N_1/(N_1+N_2)$ (droite $[\bar{V}_1, \bar{V}_2]$ sur la fig. 15). Mais en réalité, il y a contraction de volume, lors du mélange, c'est à dire que la courbe de variation du volume apparent se situe en général au-dessous de cette droite théorique.

Pour un titre donné, la tangente à la courbe coupe les axes en deux points $\bar{V}_1'$ et $\bar{V}_2'$ analogues aux volumes molaires partiels, que nous appellerons : "volumes apparents partiels" et qui sont définis par :

$$\bar{V} = x_1 \bar{V}_1' + (1-x_1) \bar{V}_2' \quad (19)$$

ou

$$V = N_1 \bar{V}'_1 + N_2 \bar{V}'_2$$

Nous voyons ici l'intérêt de la quantité granulaire partielle que nous introduisons : elle permet d'affecter à chaque constituant une fraction de volume du lit.

$$\bar{V}'_1 = \left(\frac{\partial V}{\partial N_1} \right)_{N_2}$$

$$\bar{V}'_2 = \left(\frac{\partial V}{\partial N_2} \right)_{N_1}$$

Dans le volume apparent $\bar{V}_2$ des gros grains, pour $x_1 = 0$, (voir fig. 16) le volume réellement occupé par la matière est : $w_2 = \bar{V}_2 (1 - \epsilon_0)$, et de même pour les petits grains : $w_1 = \bar{V}_1 (1 - \epsilon_0)$. Le volume de matière w , dans un mélange quelconque de porosité ϵ est donc une combinaison linéaire de ces grandeurs, soit :

$$\bar{V} (1 - \epsilon) = \bar{V}_1 (1 - \epsilon_0) x_1 + \bar{V}_2 (1 - \epsilon_0) (1 - x_1)$$

ou

$$w = w_1 x_1 + w_2 (1 - x_1) \quad (20)$$

c'est l'équation de la droite $[w_2, w_1]$ sur la fig. 16.

Considérons d'abord le cas extrême où l'on introduit quelques petits grains dans les cavernes d'un empilement de gros grains ; ces petits grains ne modifient pas le volume total de l'empilement, leur volume apparent partiel $\bar{V}'_1$ est nul. L'équation (19) se réduit à :

$$\bar{V} = (1 - x_1) \bar{V}_2 \quad (21)$$

c'est l'équation de la droite $[\bar{V}_2, 0_1]$; seule a un sens physique la portion de cette droite correspondant à un nombre de petits grains suffisamment faible pour que les gros grains restent en contact. Considérons le cas contraire d'un lit de petits grains contenant quelques gros grains isolés les uns des autres. Si nous faisons la supposition extrême que les gros grains n'apportent que leur volume propre, on a :

$$\bar{V}'_2 = w_2 = \bar{V}_2 (1 - \epsilon_0)$$

d'où

$$\bar{V} = \bar{V}_1 x_1 + w_2 (1 - x_1) \quad (22)$$

c'est l'équation de la droite $[w_2, \bar{V}_1]$; seule a un sens physique la portion de cette droite correspondant à une proportion de petits grains suffisamment grande pour que les gros grains soient isolés les uns des autres.

Les droites $[\bar{V}_2, 0_1]$ et $[w_2, \bar{V}_1]$ se coupent au point E. Ainsi, nous pouvons conclure que toutes les courbes $\bar{V}$ vs. x_1 sont nécessairement comprises dans le triangle $[\bar{V}_2, E, \bar{V}_1]$.

En fait après analyse des résultats, nous avons observé que tous les points expérimentaux de coordonnées $[\bar{V}, x_1]$ se placent bien dans le triangle $\bar{V}_2 E \bar{V}_1$. Bien plus, pour un rapport d_1/d_2 donné inférieur à 0,2, la courbe $\bar{V}$ vs. x_1 n'est pratiquement composée que de deux segments de droite $[\bar{V}_2, E']$ et $[E', \bar{V}_1]$ (voir fig. 16). On observe que le point E' représentant "l'eutectique" s'éloigne d'autant plus de E que d_1/d_2 est plus grand.

12221 - L'eutectique

Avant de pousser plus avant l'interprétation de nos résultats, notons dès maintenant que l'étude de la porosité des mélanges binaires fait apparaître l'existence de deux domaines séparés par le mélange à compacité maximale.

Cette distinction est particulièrement nette lorsque le rapport des diamètres de grain est inférieur à 0,22. Ceci s'explique de la manière suivante.

Lorsqu'on considère les deux empilements réguliers connus de coordinance douze (les plus compacts), on constate que les douze sphères ne sont pas disposées régulièrement autour de la sphère centrale [5,42, 43]. Il existe deux sortes de cavernes les unes délimitées par quatre, les autres par six surfaces sphériques.

A chaque sphère, on peut associer une caverne "cubique" et deux cavernes "tétraédrales".

On appelle caverne "cubique" la caverne délimitée par 6 surfaces sphériques de même que la caverne tétraédrale est la caverne délimitée par 4 surfaces sphériques.

La caverne cubique est donc délimitée par 6 sphères aux sommets d'un octaèdre : la plus grosse sphère pouvant se loger, dans cette caverne est la plus grosse sphère qui peut passer dans le retreint carré du plan médian de l'octaèdre.

Les caractéristiques des cavernes cubiques et tétraédrales sont résumées dans le tableau suivant :

Diamètre d de la plus grosse sphère pouvant passer à travers le retreint entre 3 sphères tangentes de diamètre D . $d = 0,1547 D$	Diamètre d de la plus grosse sphère pouvant passer à travers le retreint entre 4 sphères tangentes disposées aux sommets d'un carré. $d = 0,4142 D$
Diamètre d de la plus grosse sphère pouvant se loger dans une caverne tétraédrale. $d = 0,2247 D$	Diamètre d de la plus grosse sphère pouvant se loger dans une caverne cubique. $d = 0,4142 D$

Dans le cas d'empilements désordonnés, il existe une multitude de retreints et de cavernes possibles.

Toutefois, il est hors de doute que dans un empilement désordonné, il existe des agrégats de sphères groupées suivant des motifs réguliers à coordinance douze (ces motifs possèdent en effet une grande stabilité et GRATON et FRASER [5] ont pu évaluer le pourcentage de ces agrégats à environ 50 %).

De toute manière, nous pouvons dire que le motif tétraédral est le motif élémentaire le plus compact susceptible de figurer dans un lit désordonné.

DELACHAMBRE [44] en dénombrant dans un tel empilement les cavernes des différents types, a montré que 75 % d'entre-elles sont des cavernes tétraédrales.

Lorsque nous réalisons un mélange binaire de grains dont le rapport des diamètres est inférieur à 0,22, nous pouvons affirmer - grâce au mode de formation du lit que nous avons adopté - que les petits grains ont la possibilité de se loger dans toutes les cavernes que peuvent former les gros grains.

C'est pourquoi "l'eutectique" est clairement mis en évidence dans ce cas.

Lorsque le rapport des diamètres est supérieur à 0,22, la distinction n'est plus aussi nette entre les deux domaines.

Toutefois, l'expérience montre que la courbe $\bar{V}$ vs. x peut être assimilée à deux droites avec une erreur acceptable. C'est seulement pour des valeurs plus grandes du rapport des diamètres (0,5 environ) qu'il devient hasardeux de parler d'une décomposition en deux droites. Pour ces valeurs, la porosité varie peu avec la composition du mélange - 10 à 15 % au maximum -

12222 - Interprétation des volumes apparents

La droite $[E'\bar{V}_1]$ a pour équation :

$$\bar{V} = \bar{V}_1 x_1 + \bar{V}_2' (1-x_1) \quad (23)$$

et son ordonnée à l'origine $\bar{V}_2'$ représente le volume apparent partiel d'une grosse sphère isolée dans un lit de petites sphères. Nous appellerons coefficient d'encombrement d'une grosse sphère le rapport de ce volume apparent $\bar{V}_2'$ au volume vrai w_2 de la sphère :

$$e = \frac{\bar{V}_2'}{w_2}$$

Pour évaluer e , nous adopterons une méthode analogue à celle utilisée dans la première partie. Nous supposerons (fig. 17) que lorsqu'on plonge une sphère de diamètre d_2 dans un lit de sphères de diamètre d_1 , la perturbation est limitée à l'intérieur de la couronne sphéri-

que comprise entre les sphères de diamètre d_2 et $\sqrt{d_2^2 + 2d_1d_2}$: cette dernière limite correspond aux points de contact de la première couche de petites sphères entourant la grosse. Si $d_1 \ll d_2$ la zone perturbée a donc une épaisseur proche de $d_1/2$ comme précédemment dans le cas de la paroi plane.

A l'intérieur de cette zone la porosité est ϵ' , en dehors de cette zone elle est égale à $\epsilon_0 = 0,36^*$.

$\bar{v}'_2$ représente l'augmentation de volume d'un lit de sphères de diamètre d_1 lorsqu'on y ajoute une sphère de diamètre d_2 : c'est la définition même du volume apparent partiel.

Cette augmentation se calcule facilement à partir du modèle que nous avons décrit :

$$\bar{v}'_2 = w_2 \left[1 + \frac{\epsilon' - \epsilon_0}{1 - \epsilon_0} \left| \frac{(d_2^2 + 2d_1d_2)^{\frac{3}{2}} - d_2^3}{d_2^3} \right| \right] \quad (24)$$

pour $d_1/d_2 \ll 1$

$$\frac{\bar{v}'_2}{w_2} \approx 1 + 3 \frac{\epsilon' - \epsilon_0}{1 - \epsilon_0} \frac{d_1}{d_2} \quad (\text{au } 2^\circ \text{ ordre près}) \quad (25)$$

Si nous posons en première approximation $\epsilon' = 0,56$ comme dans la première partie, l'équation (20) devient :

$$\frac{\bar{v}'_2}{w_2} \approx 1 + 0,9 \frac{d_1}{d_2} \quad (26)$$

Les points expérimentaux placés sur la fig. 18 après analyse de nos résultats et de ceux de la littérature, montrent que la variation linéaire proposée correspond très bien à la variation expérimentale tant que $d_1/d_2 < 0,45$.

De plus la valeur $\epsilon' = 0,56$ peut être retrouvée par le calcul de la même façon que précédemment pour le cas d'une paroi plane en faisant une hypothèse sur la perturbation provoquée par un obstacle sphérique plongé dans un lit de sphères (cf. annexe).

(*) Ce modèle est en accord avec les conclusions de HAUGHEY et BEVERIDGE [45] qui montrent que dans un lit de sphères égales, la couche perturbée autour d'une sphère donnée a pour épaisseur $d/2$.

1223 - Variation de la porosité des mélanges binaires avec leur titre volumique d'après la théorie exposée

A partir de la fig. 16 on obtient facilement une expression de la porosité. Si le point représentatif du mélange est sur le segment V_2E' , c'est à dire si le mélange comporte un excès de grosse sphères par rapport à l'eutectique, on aura :

$$\epsilon = 1 - \frac{(w_1 w_2)}{(\bar{V}_2 E')} \quad (I) \quad (27)$$

Si le point représentatif du mélange est sur le segment $E'\bar{V}_1$, c'est à dire si le mélange comporte un excès de petites sphères par rapport à "l'eutectique", on aura :

$$\epsilon = 1 - \frac{(w_1 w_2)}{(E' w_1)} \quad (II) \quad (28)$$

A l'aide de nos résultats antérieurs sur les volumes apparents partiels, on peut transformer les équations (27) et (28) en :

$$\epsilon = \frac{\epsilon_0 - y_1}{1 - y_1} \quad (I)$$

pour

$$y_1 < \frac{1 - (1+0,9 \frac{d_1}{d_2})(1-\epsilon_0)}{2 - (1+0,9 \frac{d_1}{d_2})(1-\epsilon_0)} \quad (29)$$

$$\epsilon = \frac{(\frac{\epsilon_0}{1-\epsilon_0} - 0,9 \frac{d_1}{d_2})y_1 + 0,9 \frac{d_1}{d_2}}{(\frac{\epsilon_0}{1-\epsilon_0} - 0,9 \frac{d_1}{d_2})y_1 + 0,9 \frac{d_1}{d_2} + 1} \quad (II)$$

pour

$$y_1 > \frac{1 - (1+0,9 \frac{d_1}{d_2})(1-\epsilon_0)}{2 - (1+0,9 \frac{d_1}{d_2})(1-\epsilon_0)} \quad (30)$$

Ces équations sont valables lorsque $d_1/d_2 \lesssim 0,2$ et lorsque les deux composants à l'état pur ont la même porosité ϵ_0 .

Dans ce cas la variation de ϵ en fonction de y_1 est représentée par deux segments d'hyperbole dont l'un (I) est indépendant de

d_1/d_2 alors que l'autre (II) varie avec ce paramètre. Ce sont ces segments d'hyperbole qui ont été tracés sur la fig. 12 pour $d_1/d_2 = 0,115$ et $d_1/d_2 = 0,20$: on peut constater le bon accord avec les résultats expérimentaux.

Dans le cas général où $d_1/d_2 \gtrsim 0,2$, où également les deux composants à l'état pur n'ont pas la même porosité ϵ (ce qui arrive par exemple lorsque les grains ne sont pas rigoureusement sphériques et proviennent de deux matériaux différents) il faut alors appliquer les formules générales :

$$\epsilon = \frac{\left(\frac{\bar{v}'_1}{w_1} - \frac{1}{1-\epsilon_2}\right)y_1 + \frac{\epsilon_1}{1-\epsilon_2}}{\left(\frac{\bar{v}'_1}{w_1} - \frac{1}{1-\epsilon_2}\right)y_1 + \frac{1}{1-\epsilon_2}} \quad \text{(I)} \quad (31)$$

$$\epsilon = \frac{\left(\frac{1}{1-\epsilon_1} - \frac{\bar{v}'_2}{w_2}\right)y_1 + \frac{\bar{v}'_2}{w_2} - 1}{\left(\frac{1}{1-\epsilon_1} - \frac{\bar{v}'_2}{w_2}\right)y_1 + \frac{\bar{v}'_2}{w_2}} \quad \text{(II)} \quad (32)$$

La figure 19 montre le bon accord entre la porosité calculée d'après ces formules et les nombreux résultats expérimentaux qui ont été analysés.

En définitive, le modèle simple proposé pour rendre compte de la perturbation provoquée par une paroi ou un obstacle dans un empilement de sphères a permis d'interpréter l'"effet de paroi" ainsi que la porosité des mélanges binaires de sphères.

13 - POROSITE DES MELANGES BINAIRES DE SPHERES ET D'OBJETS A SYMETRIE

CYLINDRIQUE

Dans le chapitre précédent nous avons étudié théoriquement et expérimentalement la variation de porosité de mélanges binaires de grains sphériques en fonction de leur composition.

Comme nous l'avons vu la porosité d'un tel mélange de grains est toujours inférieure à celle d'un empilement désordonné de grains de même diamètre.

En particulier, quand on ajoute quelques gros grains de diamètre D dans un empilement d'un très grand nombre de petits grains de diamètre d , la porosité moyenne diminue : ceci prouve que l'augmentation locale de porosité (de ϵ_0 à ϵ') dans la zone perturbée au voisinage de la surface des gros grains, est moins importante que la diminution de porosité (de ϵ_0 à 0) dans la masse même des gros grains.

Il est évident que cela tient à la forme sphérique des gros grains qui sont introduits. On peut se demander s'il sera possible d'observer une *augmentation* de la porosité *moyenne* lorsque les gros grains auront une forme très éloignée de la forme sphérique.

131 - DEVELOPPEMENT D'UNE THEORIE

Nous nous posons donc le problème de savoir comment varie la porosité ϵ quand on immerge dans un empilement désordonné de sphères de diamètre d un petit nombre de corps convexes de forme quelconque que nous supposons pouvoir être définis par deux paramètres et que nous présenterons donc par des cylindres à section circulaire de longueur a et de diamètre b .

L'avantage de cette représentation est qu'elle nous permettra de passer d'objets en forme de plaques minces ($b > d > a$) aux objets en forme de fibres longues ($a > d > b$) ce qui complétera l'étude antérieure sur les sphères.

En nous limitant au cas des suspensions très "diluées", c'est dire que le nombre de corps immergés sera toujours suffisamment petit pour qu'il n'y ait aucune interaction entre ces corps, nous nous proposerons d'étudier ici, par la même méthode théorique que celle utilisée précédemment, dans quelles conditions on pourra observer une augmentation de porosité du mélange.

Ce problème est lié à celui du mode d'action des matériaux utilisés comme adjuvants de filtration ainsi qu'on le verra en conclusion.

Nous avons précédemment proposé un modèle simple pour rendre compte de la perturbation provoquée dans un empilement désordonné de sphères par une paroi (plane, sphérique ou cylindrique). Tout se passe comme s'il existait une zone perturbée de porosité constante ϵ' et d'épaisseur λ donnée par la distance à la paroi des points de contact des sphères de la première couche.

Nous avons établi la relation :

$$\frac{1 - \epsilon'}{1 - \epsilon_0} = \frac{11}{16} \quad (33)$$

Utilisons maintenant ce même modèle pour un mélange de sphères et de corps de forme quelconque.

Considérons un lit de volume apparent V , composé de N grains sphériques dont chacun a le volume w et de N' corps étrangers dont chacun a le volume w' .

Le volume de matière s'exprime de deux façons, soit :

$$V(1-\epsilon) = Nw + N'w' \quad (34)$$

Par ailleurs, décomposons le volume apparent en deux domaines :

- d'une part l'ensemble des N' corps étrangers et de la zone perturbée, de volume w_p et de porosité ϵ' , qui entoure chacun d'eux

- d'autre part le volume restant V_s constitué d'un empilement de grains *non perturbés* de porosité ϵ_0 , soit :

$$V = N'(w' + w_p) + V_s \quad (35)$$

L'un et l'autre de ces domaines contiennent des grains sphériques. De ce fait nous pouvons exprimer le volume total Nw de ces grains sous la forme :

$$Nw = N'w_p(1-\epsilon') + V_s(1-\epsilon_0) \quad (36)$$

Nous en déduisons le volume du deuxième domaine, c'est à dire le volume apparent des grains non perturbés :

$$V_s = \frac{Nw}{1-\epsilon_0} - N'w_p \frac{1-\epsilon'}{1-\epsilon_0} \quad (37)$$

Des équations (34) (35) et (37) nous tirons :

$$V = \frac{Nw + N'w'}{1-\epsilon} = N'(w' + w_p) + \frac{Nw}{(1-\epsilon_0)} - N'w_p \frac{1-\epsilon'}{1-\epsilon_0}$$

soit en faisant apparaître le titre numérique x en corps immergés

$$\left(x = \frac{N'}{N+N'}\right) \quad x = \frac{\epsilon_0 - \epsilon}{(1-\epsilon_0) \left[\epsilon \left(\frac{w' + w_p}{w} \right) - \frac{w_p}{w} - 1 \right] + 1 - \epsilon + \frac{w_p}{w} (1-\epsilon') (1-\epsilon_0)} \quad (38)$$

C'est la relation générale entre la composition et la porosité ϵ d'un mélange formé par des sphères de volume w et des corps étrangers de volume w' créant autour d'eux une zone perturbée de volume w_p et de porosité ϵ' .

Comme nous l'avons signalé plus haut nous n'étudierons que les mélanges dilués. C'est pourquoi nous nous intéresserons plus précisément à la quantité $dx/d\epsilon$ $_{x=0}$ qui nous indique le sens et l'amplitude

de la variation de porosité subie par un lit de sphères lorsqu'on y ajoute des corps étrangers.

De l'équation (38) nous déduisons :

$$\left(\frac{d\varepsilon}{dx}\right)_{x=0} = (1-\varepsilon_0) \frac{w}{w'} (\varepsilon' - \varepsilon_0) - \frac{w'}{w} \varepsilon_0 \quad (39)$$

D'autre part entre le titre numérique $x = N'/(N+N')$ et le titre volumique $y = N'w'/(Nw+N'w')$, beaucoup plus facilement accessible à l'expérience que x , existe la relation simple :

$$x = \frac{wy}{(w-w')y+w'} \quad (40)$$

soit :

$$\left(\frac{dx}{dy}\right)_{y=0} = \frac{w}{w'} \quad (41)$$

Ceci nous permet de déterminer la variation initiale de porosité en fonction du titre volumique y :

$$\left(\frac{d\varepsilon}{dy}\right)_{y=0} = \left(\frac{d\varepsilon}{dx}\right)_{x=0} \cdot \left(\frac{dx}{dy}\right)_{y=0} = (1-\varepsilon_0) \frac{w}{w'} (\varepsilon' - \varepsilon_0) - \varepsilon_0 \quad (42)$$

Les équations (38) (39) et (42) sont absolument générales. Elles font intervenir la porosité ε' de la zone perturbée et son solum w_p .

Nous avons déjà déterminé ε' : d'après la relation (33), ε' vaut 0,56 quand ε_0 a la valeur habituelle pour un lit dense $\varepsilon_0 = 0,36$.

Etudions maintenant comment le volume w_p dépend de la forme du corps étranger immergé dans le lit : nous choisirons, comme annoncé plus haut, des cylindres de section circulaire de longueur a et de diamètre b .

Le domaine perturbé autour de chaque corps étranger est limité extérieurement par un cylindre de diamètre b_1 et de hauteur $a+b$ (voir fig. 20).

Pour déterminer b_1 une difficulté se présente du fait que la distance de l'axe du cylindre aux points de contact des sphères de la première couche varie entre $(b+d)/2$ et $\frac{1}{2} \sqrt{b^2 + 2bd}$.

Ceci est dû à la variation du rayon de courbure à la surface du cylindre entre $b/2$ et ∞ .

Nous supposons que la valeur moyenne du rayon de courbure est donnée par la moyenne harmonique des rayons de courbure principaux

$$\frac{2}{r_c} = \frac{2}{b} + \frac{1}{\infty} = \frac{2}{b} \quad \text{soit} \quad r_c = b$$

Nous pouvons alors définir la distance moyenne de l'axe du cylindre aux points de contact des sphères de la première couche et par

là même b_1 :

$$b_1 = 2 \sqrt{b^2 + 2br - b} \quad (43)$$

Il ne reste plus alors qu'à remplacer dans les équations (39) et (42) w , w' , w_p par leur expression :

$$w = \frac{\pi d^3}{6} \quad w' = \frac{\pi a b^2}{4}$$

$$w_p = \frac{\pi}{4} (a+d)(b_1^2 - b^2) + \pi b^2 d \quad (44)$$

En introduisant la longueur *réduite* : $\alpha = a/d$ et le diamètre *réduit* $\beta = b/d$, nous obtenons :

$$\left(\frac{d\epsilon}{dx}\right)_{x=0} = (1 - \epsilon_0) \{ (\epsilon' - \epsilon_0) [6(\alpha+1)(\beta^2 + \beta - \beta\sqrt{1+\beta}) + \frac{3}{2}\beta^2] - \frac{3}{2}\epsilon_0\alpha\beta^2 \} \quad (45)$$

ou encore :

$$\left(\frac{d\epsilon}{dy}\right)_{y=0} = (1 - \epsilon_0) \{ (\epsilon' - \epsilon_0) [4(1 + \frac{1}{\alpha}) \cdot (1 + \frac{1}{\beta} - \sqrt{1 + \frac{1}{\beta}}) + \frac{1}{\alpha}] - \epsilon_0 \} \quad (46)$$

Envisageons d'abord le cas de corps beaucoup plus gros que les grains sphériques, soit α et β très supérieurs à un : nous constatons que $(d\epsilon/dy)_{y=0}$ est négatif, c'est à dire que l'adjonction de tout gros corps étranger, quelle que soit sa forme, provoque une *diminution* de la porosité. En particulier si α et β tendent vers l'infini :

$$\left(\frac{d\epsilon}{dy}\right)_{y=0} \rightarrow \epsilon_0 (\epsilon_0 - 1) < 0$$

Dans le cas inverse de corps beaucoup plus petits que les grains sphériques (correspondant à α et $\beta < 1$) il est évident que l'adjonction de ces corps occupant les cavernes du lit de sphères provoquera également une *diminution* de la porosité.

Envisageons alors les deux cas extrêmes intermédiaires correspondant aux grandes plaques de petite épaisseur, comparée au diamètre des grains ($\beta > 1 > \alpha$) et aux longs cylindres de petit diamètre ($\alpha > 1 > \beta$).

132 - APPLICATION AUX OBJETS EN FORMES DE PLAQUES OU D'ECAILLES

Si le corps étranger est sous forme de plaques, il ne paraît pas possible de considérer la tranche de faible épaisseur comme une paroi au même titre que les faces planes. Il est difficile de rendre compte rigoureusement des phénomènes de "bout" qui se produisent au bord de la plaque, mais plus β/α sera grand, plus il sera licite de négliger la perturbation provoquée par la tranche et c'est ce que nous ferons en première approximation.

Dans ces conditions les équations (45) et (46) deviennent :

$$\left(\frac{d\varepsilon}{dx}\right)_{x=0} = (1-\varepsilon_0) \left[\frac{3}{2}\beta^2 (\varepsilon' - \varepsilon_0) - \frac{3}{2}\varepsilon_0 \alpha \beta^2 \right] \quad (47)$$

$$\left(\frac{d\varepsilon}{dy}\right)_{y=0} = (1-\varepsilon_0) \left[\frac{1}{\alpha} (\varepsilon' - \varepsilon_0) - \varepsilon_0 \right] \quad (48)$$

Lorsque $\alpha \rightarrow 0$

$$\left(\frac{d\varepsilon}{dx}\right)_{x=0} \rightarrow \frac{3}{2}\beta^2 (1-\varepsilon_0) (\varepsilon' - \varepsilon_0) > 0 \quad (49)$$

Comme on pouvait s'y attendre des plaques infiniment minces provoquent un accroissement de la porosité du lit de sphères dans lequel on les plonge.

Mais ce que permettent de prévoir les équations (47) et (48) c'est jusqu'à quelle valeur de α il sera également possible d'observer un accroissement de porosité. En effet $(d\varepsilon/dy)_{y=0}$ et $(d\varepsilon/dx)_{x=0}$ s'annulent pour :

$$\alpha = \frac{\varepsilon' - \varepsilon_0}{\varepsilon_0} \quad (50)$$

soit avec $\varepsilon_0 = 0,36$ et $\varepsilon' = 0,56$

$$\alpha = 0,55$$

D'après cette approche théorique on ne devrait observer d'accroissement de porosité que pour des valeurs de α inférieures à 0,55, c'est à dire approximativement quand l'épaisseur de la plaque est inférieure au *rayon* des sphères.

Une étude expérimentale a confirmé ces résultats.

Par la même méthode qui nous avait permis de réaliser des mélanges binaires de sphères, nous avons réalisé des mélanges de plaques et de sphères*.

On trouvera dans le tableau ci-dessous et sur la fig. 21 la comparaison des résultats expérimentaux et théoriques.

Dans chacune des séries nos expériences ont porté sur une vingtaine de mélanges dont la composition volumique en plaques variait entre 0 et 10 %. Remarquons que dans ce domaine $(d\varepsilon/dy)_{y=0} \approx \pm 0,06$ correspondrait à une variation de porosité d'environ $\pm 0,006$.

(*) Les lots de plaques métalliques d'épaisseur et de diamètre nous ont été aimablement fournis par la Société Gantois que nous tenons à remercier.

C'est l'ordre de grandeur de l'incertitude sur nos résultats expérimentaux et il n'est donc pas étonnant que dans ce cas nous ne puissions mesurer de variation de la porosité.

Nous avons ainsi confirmation du fait que pour des valeurs de α proches de la valeur 0,55 la porosité est pratiquement constante.

La dernière série de mesures pour $\alpha=0,22$ renforce la validité du modèle théorique proposé.

α	$(\frac{d\epsilon}{dy})_{y=0}$ theor	$(\frac{d\epsilon}{dy})_{y=0}$ exp
0,77	- 0,064	pas de variation mesurable de la porosité
0,44	+ 0,058	pas de variation mesurable de la porosité
0,22	0,34	0,3 (cf. fig. 21)

133 - APPLICATIONS AUX OBJETS EN FORMES DE FIBRES OU DE CYLINDRE LONG

($\alpha > 1 > \beta$)

Pour les mêmes raisons que celles exposées plus haut dans le cas des plaques nous négligerons la perturbation provoquée par les faces planes aux extrémités du cylindre.

Les équations (45) et (46) deviennent alors :

$$(\frac{d\epsilon}{dx})_{x=0} = (1-\epsilon_0) [6(\epsilon'-\epsilon_0)\alpha(\beta^2+\beta-\beta\sqrt{1+\beta}) - \frac{2}{3}\epsilon_0\alpha\beta^2] \quad (51)$$

$$(\frac{d\epsilon}{dy})_{y=0} = (1-\epsilon_0) [4(\epsilon'-\epsilon_0)(1+\frac{1}{\beta} - \sqrt{1+\frac{1}{\beta}}) - \epsilon_0] \quad (52)$$

D'après l'équation (51) on serait tenté de conclure que $(d\epsilon/dx)_{x=0} \rightarrow 0$ lorsque $\beta \rightarrow 0$, c'est à dire pour des cylindres de diamètre infiniment petit, alors que l'on pourrait penser au contraire que la perturbation est maximale dans ce cas. Ceci provient du choix de b_1 diamètre du domaine perturbé. D'après l'équation (43) nous voyons en effet que b_1 s'annule en même temps que le diamètre b du cylindre, c'est à dire que dans ce cas il n'y a plus de zone perturbée.

De toute façon des valeurs infiniment petites de b remettent certainement en cause notre modèle de perturbation, la définition de la zone perturbée et la valeur de ϵ' , notions qui, rappelons le, ont été

introduites dans le cas d'une paroi dont le rayon de courbure est grand par rapport à celui des sphères.

Etudions d'abord le cas où β est supérieur à 0,152. Cette valeur correspond au plus gros cylindre pouvant passer dans le retreint formé par trois sphères tangentes :

Pour $\beta=0,152$, il vient :

$$\left(\frac{d\epsilon}{dy}\right)_{y=0} = (1-\epsilon_0) [19,4(\epsilon' - \epsilon_0) - \epsilon_0] \quad (53)$$

En admettant la relation (33) entre ϵ' et ϵ_0 on peut voir que $(d\epsilon/dy)_{y=0}$ est positif, compte tenu des valeurs numériques $\epsilon_0=0,36$ et $\epsilon'=0,56$.

1331 - Cas où $\beta > 0,152$

Pour $\beta > 0,152$ il y a nécessairement une perturbation.

D'après l'équation (52) $(d\epsilon/dy)_{y=0}$ s'annule pour :

$$\beta = \frac{4(\epsilon' - \epsilon_0)}{3\epsilon_0 - 2\epsilon' + 2\sqrt{\epsilon'(\epsilon' - \epsilon_0)}} \quad (54)$$

Pour $\epsilon_0=0,36$ on trouverait ainsi $\beta \approx 1,25$, ce qui signifie que pratiquement on doit observer une *augmentation* de porosité pour toutes les valeurs de β inférieures à l'unité, c'est à dire pour tous les cylindres de diamètre inférieur au diamètre des sphères.

A titre d'exemple nous citerons les résultats obtenus dans ce laboratoire [46] au cours d'étude de filtration sur capsule filtrante d'une suspension de grains sphériques de polystyrène. L'adjonction dans le préfilt de fibres textiles a considérablement augmenté la porosité du gâteau comme permettait de le prévoir l'équation (52) (cf. fig. 22).

1332 - Cas où $\beta < 0,152$

Une première hypothèse consiste à admettre dans ce cas, que la perturbation est constante quelque soit $\beta < 0,152$ et identique à celle provoquée lorsque $\beta=0,152$.

Ceci nous conduit à reprendre le raisonnement fait plus haut en modifiant l'équation (35).

Par un calcul analogue on aboutit à :

$$\left(\frac{d\epsilon}{dx}\right)_{x=0} = \frac{3}{2} (1-\epsilon_0) [-\beta^2 + 0,445(\epsilon' - \epsilon_0) + 0,023(1-\epsilon_0)]$$

$$\left(\frac{d\varepsilon}{dy}\right)_{y=0} = \frac{1}{\beta}(1-\varepsilon_0) [-\beta^2 + 0,445(\varepsilon' - \varepsilon_0) + 0,023(1-\varepsilon_0)]$$

Lorsque $\beta \rightarrow 0$

$$\left(\frac{d\varepsilon}{dx}\right)_{x=0} \approx \frac{3}{2} 0,445 \alpha (1-\varepsilon_0) (\varepsilon' - \varepsilon_0) \quad (55)$$

Des cylindres de diamètre infiniment petits provoquent donc bien une *augmentation de porosité* du lit de sphères dans lequel on les plonge.

Cette conclusion n'est évident valable que si les cylindres sont rigides ; s'ils étaient souples au contraire ils pourraient venir se loger dans les pores du lit de sphères sans provoquer aucune perturbation.

134 - CONCLUSION

Les résultats théoriques que nous avons obtenus sont représentés sur les fig. 23 et 24.

D'une manière générale nous pouvons conclure que "*plus un corps est éloigné de la symétrie sphérique, plus il a tendance à augmenter la porosité moyenne des lits de grains sphériques dans lesquels il est plongé*".

Plus précisément, soit un corps convexe de forme quelconque caractérisé par ses dimensions principales dans trois directions perpendiculaires : si un tel corps est plongé dans un lit de grains sphériques on observera une augmentation notable de porosité moyenne, à condition que l'une des dimensions soit supérieure au diamètre des grains et qu'une autre soit nettement inférieure.

La théorie développée ici permettra de prévoir quantitativement cet accroissement. Ceci devrait trouver un champ d'application dans le choix des adjuvants de filtration :

L'un des buts recherchés est en effet d'augmenter la porosité moyenne du gâteau de matières filtrées, à l'aide d'une quantité minimale d'un "adjuvant" approprié. Les adjuvants utilisés industriellement sont précisément faits de particules ayant des formes variées, mais fortement éloignées de la symétrie sphérique.

NOMENCLATURE

a	longueur de la génératrice d'un cylindre
b	diamètre de la section circulaire
b ₁	diamètre extérieur de la zone perturbée
d	diamètre d'un grain sphérique
D	diamètre du récipient (sphérique ou cylindrique)
e	coefficient d'encombrement d'une grosse sphère dans un lit de petites sphères = $\bar{V}_2'/w_2$
N	nombre total de grains formant un empilement
N'	nombre de corps étrangers
p	coefficient de perturbation par une paroi = $(1-\epsilon_0)/(1-\epsilon)$
V	volume apparent d'un empilement de grains = $Nw/(1-\epsilon)$
V ₀	volume apparent d'un empilement idéal de grains = $Nw/(1-\epsilon_0)$
V _m	volume réel occupé par les grains = Nw
(V _m) ₀	volume réel occupé par les grains dans le domaine compris entre deux plans parallèles
(V _m) _p	volume réel occupé par les grains dans la zone perturbée
$\bar{V}$	volume "granulaire" ou volume apparent = V/N
$\bar{V}_i'$	volume apparent partiel
V _p	volume de la zone perturbée
V _s	volume apparent des grains non perturbés
v	volume de la fraction de sphère comprise à l'intérieur d'une zone déterminée (espace entre deux plans parallèles)
$\bar{v}$	moyenne de ce volume
w	volume d'un grains sphérique
w'	volume d'un corps étranger
w _p	volume de la zone perturbée autour du corps étranger
x _i	titre "numérique" = $N_i/N = N_i/\Sigma N_i$
y _i	titre volumique = $N_i w_i / \Sigma N_i w_i$
z	épaisseur de la couche perturbée

$\alpha = a/d$ longueur réduite du cylindre

$\beta = b/d$ diamètre réduit du cylindre

ϵ_l porosité locale

ϵ porosité globale expérimentale d'un empilement

ϵ_0 porosité idéale d'un empilement loin de toute paroi et de tout obstacle

ϵ' porosité de la zone perturbée proche d'une paroi ou d'un obstacle

Nota : Dans le texte, les indices 1 et 2 sont utilisés dans le cas des mélanges binaires, 1 pour les petites sphères, 2 pour les grosses : $d_2 > d_1$.

Les indices I, II, III sont utilisés pour caractériser les 3 classes de sphères que nous faisons intervenir dans notre modèle.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 H.E. WHITE et S.F. WALTON - J. Am. Ceram. Soc. 20 (1937) 155
- 2 D.R. HUDSON - Machinery, 12 (1947) 617
- 3 R.K. Mc GEARY - J. Am. Ceram. Soc. 44 (1961) 513
- 4 M. LEVA et M. GRUMMER - Trans. Am. Inst. Chem. Engrs. 21 (1947) 713
- 5 L.C. GRATON et H.J. FRASER - J. Geol., 43 (1935) 785
- 6 E. MANEGOLD - Kapillar Systeme, Vol. 1, Strassenbau, Chemie und Technik Verlagsgesellschaft, Heidelberg, 1955
- 7 J.D. BERNAL dans T.H. HUGHILL (Ed.), Liquids : Structure, Properties, Solid Interactions, Elsevier, Amsterdam, 1965, p. 26
- 8 K. RIDGWAY et K.J. TARBUCK - Brit. Chem. Eng., 12 (1967) 384
- 9 A.E.R. WESTMAN et M.R. HUGILL - J. Am. Ceram. Soc., 13 (1930) 767
- 10 O.K. RICE - J. Chem. Phys., 12 (1944) 1
- 11 G.D. SCOTT - Nature, 186 (1960) 908
- 12 J.D. BERNAL et J. MASON - Nature, 186 (1960) 910
- 13 W.O. SMITH, P.D. FOOTE et P.F. BUSANG - Phys. Rev., 34 (1929) 1272
- 14 G.D. SCOTT - Nature, 194 (1962) 956
- 15 N.M. ZHAVORONKOV, Zhur. Fiz. Khim., T23 (1949) 342
- 16 K. MAKOTO, K. NONO et T. KANEOA - Kagaku Kogaku, 19 (1955) 397
- 17 L.H.S. ROBLEE, R.M. BAIRD et J.W. TIERNEY - Am. Inst. Chem. Engrs. J., 4 (1958) 460
- 18 R.F. BENENATI et C.B. BROSILOW - Am. Inst. Chem. Engrs. J., 8 (1962) 359
- 19 M.C. THADANI et F.N. PEEBLES - Ind. Eng. Chem. Process Design Develop., 5 (1965) 265
- 20 L.C. VERMAN et S. BANERJEE - Nature, 157 (1946) 584
- 21 F.H. KING - 19th Annual Report, U.S. Geological Survey (1897-98) p. 67-294

- 22 M.R.J. WYLLIE, A.R. GREGORY - I.E.C. 47, (7), 1379-88, 1955
- 23 W.B. FULLER, S.E. THOMPSON - Trans. Amer. Soc. Civil. Engr. 59, 67, 190
- 24 W.B. FULLER, S.E. THOMPSON - Proc. Amer. Soc. Civil Engr. 33, 222, 1907
- 25 R.H. Mc NEILLY - Eng. Rec. 72, 659, 1915
- 26 ANONYME - Effect of grading of gravel on voids
Nat. Sand and Gravel Bull. 9, 27, 1928
- 27 A.H.M. ANDREASEN - Kolloid Z. 50, 217, 1930
- 28 WESTMAN - J. Amer. Ceramic. Soc. 19, 127, 1936
- 29 C.C. FURNAS - U.S. Bur. Mines (1929) Bull. 307
- 30 C.C. FURNAS - I.E.C. 23 (9) 1052-58 (1931)
- 31 F.G. TICKELL, O.E. MECHEM, R.C. Mc CURDY - Trans. Amer. Inst. Min.
Met. Engrs 103, 250, 1933
- 32 E. MANEGOLD, R. HOFMANN, K. SOLF - Kolloid Z. 56, 142, 1931
- 33 H. HARMS, R. GRAFE-KLAPROTH - Nov. Act. Leop. 13, 177, 1944
- 34 C.A. JOUENNE - Céramique Générale Notion de Physico-Chimie, T. II
GAUTHIER-VILARS, Paris 1960
- 35 ENGELHARDT - Der Porenraum der Sedimente
Springer Verlag 1960
- 36 K.L. WOLF - Theoretische Chemie 4 Aufl. LEIPZIG 1959
- 37 P. SCHMIDT - Auf bereitungs Technik 7, 355-365, 1964
- 38 J. NAAR, R.J. WYGAL, J.H. HENDERSON - Revue de l'I.F.P. 28, (3),
369-86, 1963
- 39 S. YERAZUNIS, S.W. CORNELL, B. WINTNER - Nature, 207, 835-37, 1965
- 40 H.E. ROSE, D.J. ROBINSON - Powder Met. 8, 20, 1965
- 41 J.E. AYER, F.E. SOPPETT - J. Amer. Ceramic Soc. 48, 180, 1965
- 42 HAZEN - 23rd Annual Report Mass. State Board of Health (1891)
Published documents 34, p. 425-663
- 43 HAZEN - Trans. Amer. Soc. Civil Engr. 42, 126, 1899
- 44 Y. DELACHAMBRE et P. LE GOFF - Rev. Franc. Corps gras, 1 (1965) 3
- 45 D.P. HAUGHEY et G.S.G. BEVERIDGE - Chem. Eng. Sci. 21 (1966) 905
- 46 P. LE LEC - Communication personnelle

2 - LA COORDINANCE DES EMPILEMENTS DESORDONNES DE SPHERES - APPLICATION

AUX MELANGES BINAIRES

21 - LES EMPILEMENTS ORDONNES

22 - LES EMPILEMENTS DESORDONNES

221 - Définition du désordre

222 - La notion de désordre maximal

23 - LES MELANGES BINAIRES DE SPHERES

231 - Définition précise de la coordinance

232 - Le mélange binaire à désordre maximal

233 - Les cas limites

2331 - Très grosses sphères

2332 - Sphères monodimensionnelles

24 - VALIDITE DU MODELE PROPOSE

25 - ETUDES EXPERIMENTALES

251 - Technique d'étude

252 - Résultats

2521 - Définitions

2522 - Analogie avec la structure des liquides simples

26 - CONCLUSION

NOMENCLATURE ET BIBLIOGRAPHIE p. 58 à 60

2 - LA COORDINANCE DES EMPILEMENTS DESORDONNES DE SPHERES

APPLICATION AUX MELANGES BINAIRES DE SPHERES

Mieux connaître les propriétés des empilements de sphères présente déjà un intérêt purement mathématique mais, dans le cas de la coordinance, comme dans le cas de la porosité qui a fait l'objet du chapitre antérieur, cette connaissance présente également un intérêt pratique dû aux très nombreux domaines où interviennent des milieux poreux granulaires et où les contacts entre grains jouent un rôle. C'est le cas notamment de la rétention capillaire d'un liquide imprégnant un empilement de grains (rétention d'humidité dans les sols, séchage d'un matériau poreux), de la cohésion mécanique de matériaux poreux obtenus par frittage de grains sphériques, des propriétés thermiques ou électriques de ces mêmes matériaux [1].

21 - LES EMPILEMENTS ORDONNES

La coordinance d'un empilement ordonné est clairement définie : c'est le nombre de sphères au contact d'une sphère donnée. Ce nombre est entier et invariable d'une sphère à l'autre de l'empilement.

MANEGOLD et coll. [2,3] furent les premiers à appliquer aux systèmes "cristallins" que constituent les empilements réguliers de sphères, les calculs classiques de la cristallographie*. Dans leur travail et dans celui de GRATON et FRASER [5] on trouve les résultats maintenant bien connus sur la porosité et la coordinance des empilements réguliers. Dans le tableau I résumant ces résultats, nous n'avons pas fait figurer les empilements de coordinance inférieure à 6 car ils ne sont pas stables dans le champ de la pesanteur.

Quant à la limite supérieure de 12, elle est maintenant bien établie après les nombreuses discussions sur le problème de la 13ème sphère.

(*) On pourra consulter également à ce sujet l'ouvrage de MANEGOLD [4].

Il est exact que les douzes sphères du modèle hexagonal compact peuvent glisser sur la sphère de base en dégageant un espace libre mais cet espace est insuffisant pour y loger complètement une treizième sphère. On pourrait penser au moins avoir ainsi constitué le motif élémentaire d'un empilement plus compact que le système hexagonal compact. En fait, il n'en est rien car ce motif ne permet pas un remplissage complet de l'espace.

En reportant les valeurs de la coordianance et de la porosité des empilements réguliers dans le plan $\bar{C}$ vs ϵ (fig. 1) on peut alors, comme l'ont fait MANEGOLD et coll. [2,3] proposer une relation empirique entre ces deux grandeurs :

$$\bar{C} = \frac{3,1}{\epsilon} \quad (1)$$

Il faut souligner qu'on ne doit pas s'attendre à une relation biunivoque rigoureuse entre la porosité et la coordianance puisqu'il est possible par exemple de trouver deux empilements réguliers de coordianance 8 ayant des porosités différentes, comme le montre le tableau n° 1.

Il n'est donc pas correct de dire comme cela a été fait récemment [6] qu'à une valeur de la coordianance correspond une seule valeur de la porosité. D'autres auteurs [7,8,9] après avoir mesuré les coordianances d'empilements désordonnés de porosités variées, ont aussi proposé des relations empiriques.

$$[7] \quad \bar{C} = 26,49 - \frac{10,73}{1-\epsilon_0} \quad (2)$$

$$[9] \quad \bar{C} = 2 \text{ Exp } [2,4 (1-\epsilon_0)] \quad (3)$$

Sur la figure 1 reprise de [9], on trouve les courbes correspondantes : nous y avons ajouté une corrélation récemment proposée [6] pour rendre compte de l'ensemble des résultats expérimentaux concernant les empilements ordonnés et désordonnés.

$$\epsilon_0 = 1,072 - 0,1193 \bar{C} + 0,0043 \bar{C}^2 \quad (4)$$

On sait [10] que l'empilement désordonné compact a une porosité de 0,36. D'après les équations 1 à 4, cela correspondrait à une coordianance de contact comprise entre 8,3 et 9,7 c'est à dire beaucoup plus que la valeur réelle comme nous le verrons par la suite. L'extension aux empilements désordonnés de la notion de coordianance ne peut donc se faire par la simple application de formules empiriques d'interpolation entre les empilements réguliers les plus proches.

Pour traiter ce problème, il faut répondre à deux questions :

- Qu'est ce qu'une empilement désordonné ?
- Comment définir et mesurer sa coordianance ?

COORDINANCE ET POROSITE DES EMPILEMENTS ORDONNES

Système cristallin	Coordinance	Porosité
Hexagonal compact	12	$1 - \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,2595$
Cubique à faces centrées	12	$1 - \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,2595$
Rhomboedrique	10	$1 - \frac{\pi}{3 \times 1,5} = 0,3020$
Cubique centré	8	$1 - \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0,3198$
Hexagonal	8	$1 - \frac{\pi}{3\sqrt{3}} = 0,3955$
Cubique simple	6	$1 - \frac{\pi}{6} = 0,4764$

TABEAU 1

22 - LES EMPILEMENTS DESORDONNES

221 - DEFINITION DU DESORDRE

Par analogie avec la cristallographie des édifices moléculaires et notamment avec la notion de solide *polycristallin*, nous pouvons considérer qu'un empilement désordonné de grains sphériques est, en réalité, un empilement désordonné d'agrégats de grains, les grains étant régulièrement disposés au sein de chaque agrégat. Le "degré d'ordre" est lié à la dimension moyenne d_A d'un agrégat : il est égal à 1 si d_A est égal à la dimension d_R du récipient (c'est le cas des empilements ordonnés), il est nul quand l'agrégat se limite à une sphère centrale et à la première couche qui l'entoure c'est à dire plus exactement quand la frontière de l'agrégat passe par les points de contact entre les sphères tangentes à la sphère centrale, comme nous allons le justifier maintenant (voir fig. 2). La frontière de l'agrégat est, dans ce cas, une sphère de diamètre $d\sqrt{3}$. Nous définissons donc le degré d'ordre $O_r[11]$ par la relation :

$$O_r = \frac{d_A - d\sqrt{3}}{d_R - d\sqrt{3}} \quad (5)$$

♣ Lorsqu'un empilement de sphères est limité par une paroi plane, cette paroi crée une zone d'ordre dont l'épaisseur est au moins égale à une couche de sphères. Mais l'expérience montre comme nous l'avons rappelé dans le chapitre précédent, que cette zone d'ordre peut se propager à très grande distance : certains auteurs [12,13,14] ont observé des variations périodiques de la porosité jusqu'à une distance de l'ordre de 4 à 5 couches. DEBBAS [15] a même montré que, grâce à une vibration appropriée, de très gros agrégats réguliers pouvaient se former dans un empilement irrégulier, correspondant à un degré d'ordre peu inférieur à l'unité.

Nous dirons que la perturbation apportée par la paroi est *minimale* quand elle s'étend à une seule couche, plus exactement quand la densité moyenne $\delta(\ell)$ des centres de sphères (nombre moyen de centres de sphères par unité de volume) est constante, à partir d'une distance ℓ de la paroi supérieure au rayon $d/2$ des sphères.

Comme nous l'avons vu, cette condition très sévère ne correspond pas à la réalité expérimentale : une paroi plane apporte toujours une perturbation au delà de cette première couche.

Mais dans un empilement désordonné, contrairement à un empilement ordonné, $\delta(\ell)$ atteint toujours une valeur constante à une distance suffisamment grande de la paroi. On calcule aisément cette valeur limite :

$$\delta = \frac{6(1-\epsilon_0)}{\pi d^3} \quad (6)$$

où ϵ_0 est la porosité de l'empilement désordonné compact loin de toute paroi, déterminée par SCOTT [10] et telle que nous l'avons discutée précédemment. Nous prendrons $\epsilon_0 = 0,36$.

Les définitions précédentes peuvent être étendues au cas d'une paroi non plane et en particulier à une "paroi" sphérique convexe constituée par la surface d'une grosse sphère de diamètre d_2 , immergée dans un empilement de petites sphères de diamètre d_1 . Nous irons même jusqu'à considérer la perturbation apportée par chaque sphère au sein d'un empilement de sphères *identiques*. Nous dirons que le *désordre* de l'empilement est *maximal* si la perturbation ne concerne que la première couche de sphères entourant la sphère de base. Tous les points de contact entre les sphères de cette couche seront eux-mêmes situés sur une sphère de diamètre $d\sqrt{3}$. Il revient donc au même de dire que le diamètre de l'agrégat minimal a pour valeur $d\sqrt{3}$.

231 - DEFINITION PRECISE DE LA COORDINANCE

Dans la suite du raisonnement, nous traiterons le cas général d'un mélange binaire formé de grosses sphères (d_2) à l'état dilué dans un empilement de petites sphères (d_1). On retrouvera le cas particulier du lit de sphères identiques en faisant tendre d_2 vers d_1 .

Considérons une zone sphérique comprise entre les distances L et $L+dL$ du centre d'une grosse sphère. Nous définissons la *coordenance différentielle* moyenne $d\bar{C}_L$ (à la distance L) comme le nombre moyen de centres de sphères contenus dans une telle zone.

Nous posons :

$$\boxed{d\bar{C}_L = \bar{\delta}(L) \cdot 4\pi L^2 dL} \quad (7)$$

$\bar{\delta}(L)$ est la densité moyenne de centres de sphères à la distance L .

Nous appelons *coordenance intégrale* à la distance L , l'intégrale de $d\bar{C}_L$ comprise entre la valeur minimale de L (soit $L = (d_1+d_2)/2$) et une valeur quelconque L .

$$\bar{C}(L) = \int_{\frac{d_1+d_2}{2}}^L \bar{\delta}(L) 4\pi L^2 dL \quad (8)$$

Une fois connue, la fonction $\bar{\delta}(L)$, la coordenance intégrale s'en déduira par simple intégration.

La poursuite du raisonnement implique donc soit l'adoption d'un modèle conduisant à une variation simple de $\delta(L)$, soit l'étude des résultats expérimentaux.

232 - LE MELANGE BINAIRE A DESORDRE MAXIMAL

Conformément à notre définition du désordre maximal, faisons l'hypothèse qu'une sphère de diamètre d_2 plongée dans un lit de sphères de diamètre d_1 ($d_2 > d_1$) engendre une zone perturbée limitée à l'espace compris entre les sphères concentriques de diamètre d_2 et $d_4 = \sqrt{d_2^2 + 2d_1d_2}$: cette dernière limite correspond à la distance du centre de la sphère de base aux points de contact des petites sphères formant la première couche (fig. 3).

Soit un empilement de sphères de diamètre d_1 , de porosité ϵ_0 . En l'absence de toute paroi, nous supposons que la densité δ est constante et égale à :

$$\frac{6(1-\epsilon_0)}{\pi d_1^3}$$

Si on isole par la pensée une zone comprise entre deux sphères immatérielles concentriques de diamètre respectif d_2 et d_4 , on peut distinguer dans cette zone trois classes de sphères de diamètre d_1 (cf. annexe 1) :

- classe I : Le centre se trouve à une distance de 0 comprise entre r_2 et r_3
- classe II : Le centre se trouve à une distance de 0 comprise entre r_2 et r_5
- classe III : Le centre se trouve à une distance de 0 comprise entre r_5 et r_6

Toute sphère de diamètre d_1 dont une fraction se trouve dans la zone considérée appartient à l'une de ces trois classes.

Imaginons maintenant, comme dans le raisonnement déjà décrit (annexe 1) que la sphère de diamètre d_2 soit matérialisée. Nous ferons l'hypothèse suivante sur les conséquences de cette matérialisation.

- les sphères de la classe III ne seront pas affectées
- les sphères de la classe II seront repoussées de façon à venir au contact de la sphère de base de diamètre d_2
- les sphères de la classe I seront éliminées

De ce fait, le nombre de centres augmentera à la distance $L = (d_1 + d_2)/2 = r_5$, la densité $\delta(L)$ restant constante et inchangée au-delà de cette limite.

$$\delta(L) = \delta = \frac{6(1-\epsilon_0)}{\pi d_1^3}$$

Sur les figures 4 et 5, nous avons comparé le modèle à désordre maximal aux résultats expérimentaux de BERNAL [16], SCOTT [17], MASON et CLARK [18] dans le cas de sphères monodimensionnelles. Une difficulté surgit du fait que la densité des centres de sphères $\bar{\delta}(L)$ prend une valeur infinie pour $L = d$. C'est pourquoi nous avons préféré conserver, pour la comparaison, les courbes directement établies par ces auteurs dans le plan $\Delta\bar{C}_L/4\pi L^2$ vs L/d où la coordonnée $\Delta\bar{C}_L$ est mesurée dans des couronnes sphériques d'épaisseur constante ΔL . ($\Delta L = 0,00656 d$ dans les expériences de MASON [18] ; $\Delta L = 0,2 d$ dans les expériences de BERNAL [16] et SCOTT [17]).

Nous reviendrons plus loin sur la validité du modèle : nous allons maintenant en tirer les principales conséquences.

Il est facile grâce à ce modèle d'évaluer la coordonnée de contact $\bar{C}(r_5) = \bar{C}_c$ puisque elle correspond aux sphères de la classe II qui ont été repoussées et qui sont maintenant au contact de la sphère de base.

$$\bar{C}_c = N_{II} = \int_{r_2}^{r_5} 4\delta\pi L^2 dL = \int_{r_2}^{r_5} \frac{24L^2(1-\epsilon_o)dL}{d_1^3} \quad (9)$$

$$\bar{C}_c = \frac{1-\epsilon_o}{d_1^3} [8L^3]_{r_2}^{r_5} = \frac{1-\epsilon_o}{d_1^3} [(d_1+d_2)^3 - d_2^3] \quad (10)$$

Les valeurs limites r_3, r_4, r_5 , sont définies sur la figure (3). La variation de la coordonnée de contact en fonction de d_1/d_2 d'après l'équation 10 est reportée sur le tableau II (1ère colonne) et sur la figure 6.

En l'absence de toute détermination expérimentale, ces résultats permettront d'évaluer le nombre de points de contacts dans un mélange binaire de sphères.

233 - LES CAS LIMITES

2331 - Le cas limite d'une très grosse sphère

Considérons d'abord le cas limite d'une sphère de diamètre d_2 très grand en comparaison de d_1 . Dans ces conditions, le nombre de sphères est pratiquement le même dans les trois classes, soit :

$$N_I = N_{II} = N_{III} = \frac{\pi d_2^2 \frac{d_1}{2} (1-\epsilon_o)}{\pi d_1^3 / 6} = 3 (1-\epsilon_o) \left(\frac{d_2}{d_1}\right)^2 \quad (11)$$

Par exemple pour $d_1/d_2 = 0,001$ et $\epsilon_o = 0,36$, on trouve :

$$N_I = N_{II} = N_{III} = 1920000$$

Pour $d_1/d_2 = 0,01$, on a :

$$N_I = N_{II} = N_{III} = 19200$$

On voit que cette valeur approchée diffère de moins de 1 % de la valeur calculée dans la première colonne du tableau II d'après l'équation 10, tant que d_1/d_2 est inférieur à 1 %.

TABLEAU II

$\frac{d_1}{d_2}$	COORDINANCE DE CONTACT			
	D'après le modèle à désordre maximal (équa. 10)	Résultats expérimentaux	D'après l'équation 21	Borne Supérieure (équations 16, 17, 18)
0,001	1 920 000	3 160 000	3 160 000	3 660 000
0,005	77 200	126 000*	126 000	147 000
0,01	19 400	31 600	31 600	37 000
0,05	807		1 270	1 600
0,1	212		319	438
0,2	58,2		82	130
0,4	17,4		22,8	43
0,6	9,17		11,8	24
0,8	6,04		7,94	17
1	4,48	6 à 7	6,16	13

* d'après l'équation 20

VARIATION DE LA COORDINANCE DE CONTACT DANS UN
MELANGE BINAIRE DE GRAINS SPHERIQUES

2332 - L'empilement de sphères monodimensionnelles

Considérons maintenant le cas limite inverse où le diamètre d_2 de la grosse sphère diminue jusqu'à être égal au diamètre d_1 des petites sphères.

En appliquant la relation (10) nous trouvons que la coordinnance de contact a pour valeur :

$$\bar{C}_c = 7 (1-\epsilon_0) = 4,48 \quad (12)$$

Plus généralement, la coordinnance intégrale à l'intérieur d'une sphère de rayon L , est donnée par la relation (8), soit :

$$\bar{C}(L) = \int_{r_2}^L \frac{24L^2 (1-\epsilon_0) dL}{d^3} \quad (13)$$

on obtient donc :

$$\bar{C}(L) = (1-\epsilon_0) \left[8 \left(\frac{L}{d} \right)^3 - 1 \right] \quad (14)$$

Les variations de la coordinnance intégrale en fonction de L/d d'après la relation (14), sont représentées sur la figure 7 en même temps que des résultats expérimentaux qui feront l'objet d'une discussion ultérieure.

24 - VALIDITE DU MODELE PROPOSE

Nous avons souligné plus haut combien était éloignée de la réalité l'hypothèse consistant à admettre que la perturbation provoquée par une paroi est limitée à la première couche de sphères adjacente à cette paroi. Si cette hypothèse est à la base de notre modèle, c'est que les propriétés locales des empilements de sphères (porosité, densité des centres de sphères) au-delà de cette première couche présentent, en fonction de l'éloignement de la paroi, une variation quasi sinusoïdale amortie autour d'une valeur moyenne atteinte loin de la paroi (voir fig. 10). Au-delà de la première couche, il y a donc compensation en moyenne.

La seconde hypothèse que nous avons faite relative à la disposition des trois types de sphères après matérialisation de la paroi est la même que celle qui nous a conduit dans le chapitre précédent, à un excellent accord avec les résultats expérimentaux sur la porosité des empilements de sphères.

Il est certain toutefois qu'en éliminant complètement les sphères de la classe I, notre modèle conduit à une évaluation par défaut de la coordinnance de contact ce qui est d'ailleurs confirmé par la comparaison avec les résultats expérimentaux (voir plus bas).

Il était donc intéressant d'obtenir une limite supérieure de $\bar{C}_C$. $\bar{C}_C$ est certainement inférieur au nombre maximal de sphères de diamètre d_1 pouvant venir au contact d'une sphère de diamètre d_2 . Ces sphères de diamètre d_1 découpent des cercles tangents sur la sphère de diamètre $d_4 = \sqrt{d_2^2 + 2d_1d_2}$ passant par leurs points de contact. Or FEJES TOTH [19] a établi une expression de la borne supérieure de la densité s d'un pavage de n cercles sur une sphère. (s est le rapport de la surface des n segments sphériques à la surface totale de la sphère).

$$s \leq \frac{n}{2} \left(1 - \frac{1}{2 \sin \frac{n}{n-2} \frac{\pi}{6}} \right) \quad (15)$$

Le membre de droite de cette inégalité est une fonction croissante de n qui tend vers $\pi/\sqrt{12} = 0,905$ pour $n \rightarrow \infty$. Remarquons que cette valeur correspond précisément à la densité du pavage hexagonal de cercles égaux dans le plan.

En général, même dans le cas du pavage le plus dense possible, il s'agit d'une inégalité au sens strict. L'égalité n'est obtenue que pour certains rapports de diamètres bien déterminés où le pavage le plus dense ne laisse subsister aucun "trou". Ce n'est pas le cas, nous l'avons vu pour le rapport $d_1/d_2 = 1$ puisque dans l'empilement le plus compact de coordonnance 12, les sphères peuvent glisser et dégager un "trou".

La transformation de l'équation (15) en une égalité

$$s = \frac{C_{\max}}{2} \left(1 - \frac{1}{2 \sin \frac{C_{\max}}{C_{\max}-2} \frac{\pi}{6}} \right) \quad (16)$$

conduira donc à une valeur $C_{\max}$ qui sera une borne supérieure au sens strict de la coordonnance de contact (en particulier dans le cas $d_1/d_2=1$, nous devons nous attendre à trouver une valeur de $C_{\max}$ supérieure à 12).

Mais d'autre part, la densité s doit, par définition, obéir à :

$$s \leq \frac{C_{\max} \cdot S}{(d_2^2 + 2d_1d_2)} \quad (17)$$

où S est la surface du segment sphérique découpé par une sphère de diamètre d_1 sur la sphère de diamètre d_4 .

$$S = \pi \left[\frac{-d_2 + \sqrt{d_2^2 + 2d_1d_2}}{2} - \frac{0,5d_2}{1+d_2/d_1} \right] \sqrt{d_2^2 + 2d_1d_2} \quad (18)$$

La résolution du système 16, 17, 18, permet de calculer $C_{\max}$ en fonction de d_1/d_2 . Ces résultats ont été reportés dans la dernière colonne du tableau II et sur la figure 6.

La zone comprise entre les courbes de variation de $\bar{C}_c$ et de C_{max} est certes importante mais elle a au moins le mérite de délimiter un domaine dans un plan où n'existait jusqu'à ce jour aucun résultat expérimental sauf pour $d_1/d_2 = 1$. (On trouve alors des valeurs comprises entre 6 et 7. Voir paragraphe suivant).

En définitive, l'exploitation du modèle à désordre maximal et un raisonnement mathématique nous ont permis de délimiter une zone de variation de la coordonnée de contact en fonction de d_1/d_2 .

25 - ETUDES EXPERIMENTALES

251 - TECHNIQUES D'ETUDE

Les diverses méthodes qui ont été employées pour déterminer la coordonnée d'empilements de sphères monodimensionnelles sont les suivantes :

- on verse de l'acide acétique dilué sur un empilement formé de billes de plomb. Après évacuation de la solution, les billes que l'on enlève une à une, portent des taches blanches d'acétate de plomb aux endroits où il y a eu contact [7,8]. Il suffit de compter les taches sur chaque sphère. La forme de ces taches permet même de distinguer entre contact réel et contact approché (voir plus loin).

- Une méthode presque identique utilise une peinture fluide à séchage rapide au lieu d'acide acétique. On peut donc utiliser des sphères d'un matériau quelconque et elles sont réutilisables après nettoyage. Après séchage de la peinture, les points de contact sont facilement repérables [20,21].

- Après avoir réalisé un empilement et l'avoir "gelé" au moyen de paraffine par exemple, on détermine avec précision la position de chaque sphère en les ôtant l'une après l'autre [16,17,22]. Une variante de cette méthode consiste à mesurer à travers la paraffine les distances entre une sphère qu'on vient d'ôter et ses voisines [18].

- On peut également simuler sur ordinateur un empilement désordonné après avoir fait une hypothèse sur son mode de formation. Les positions des centres, conservées dans la mémoire, permettent le calcul de la coordonnée. Parmi les travaux les plus récents, dans un cas [23] on a construit le motif élémentaire de l'empilement en plaçant au hasard les sphères tangentes à une sphère centrale, dans l'autre cas [24] on a simulé le remplissage d'un cylindre en plaçant successivement chaque sphère au point d'énergie potentielle minimale.

- BERNAL [22,25] enfin a utilisé une méthode fort ancienne pour déterminer le nombre de voisins après compression. Cette méthode consiste à comprimer triaxialement les sphères plastiques d'un empilement désor-

donné de façon à éliminer les espaces vides. On compte alors le nombre de faces des polyèdres obtenus par déformation des sphères. Nous reviendrons sur cette mesure par la suite.

252 - RESULTATS

Comme nous l'avons vu plus haut, la coordinance d'un empilement désordonné n'est pas aussi bien définie que celle d'un empilement régulier. En général, les auteurs ont fait des mesures portant sur un grand nombre de sphères pour déterminer une valeur moyenne et un écart type. Sur les figures (8 et 9) on peut voir des exemples typiques de dispersion de la coordinance autour d'une valeur moyenne.

2521 - Définitions

Pour pouvoir comparer les résultats de la littérature, il est nécessaire de distinguer entre quatre notions (cf. tableau III) :

1 - La coordinance de contact : ($L = d$)

C'est le nombre de sphères au contact d'une sphère donnée. A part une détermination manifestement trop élevée, les résultats sont concordants et fournissent une valeur comprise entre 6 et 7.

2 - La coordinance approchée: ($L \leq 1,05 d$)

C'est le nombre de sphères suffisamment proches pour que l'intervalle entre chaque sphère et la sphère de base soit inférieur à 5 % du diamètre. Les résultats expérimentaux varient entre 7 et 8,5.

3 - La coordinance de voisinage est définie de même pour $L \leq 1,10 d$

Les résultats varient entre 7,7 et 9,3.

Ces deux notions (coordinance approchée, coordinance de voisinage) se sont introduites par la nature même des premières méthodes expérimentales (acide acétique, peinture).

4 - Les voisins géométriques : ($L \leq \sqrt{2} d$)

Imaginons que dans un empilement on trace tous les segments joignant le centre 0 d'une sphère prise comme origine aux centres de toutes les autres sphères et les plans médiateurs de tous ces segments : le polyèdre de VORONOI est le polyèdre convexe minimum formé autour de 0 par l'intersection de ces plans.

De cette définition, il ressort que l'ensemble des polyèdres de VORONOI d'un système de points, dans un domaine donné, remplit complètement ce domaine.

TABLEAU III

Type de coordinance	Valeur de la coordinance moyenne et de l'écart type	Méthodes de mesure et références
Coordinance de contact	$\bar{C} = 6,61$ $\sigma = 1,3$ $\bar{C} = 6$ $\bar{C} = 7$ $\bar{C} = 6,1$ $\sigma = 0,9$ $\bar{C} = 8,5$	Valeurs calculées par CLANCY [24] d'après des résultats de BERNAL [20] Obtenu par détermination directe des points de contact [18] Obtenu par la méthode de la peinture [21] [24] obtenus par simulation [23] sur ordinateur
Coordinance approfondée ($L < 1,05d$)	$\bar{C} = 8,5$ $\bar{C} = 7,8$ $\bar{C} = 7$	Obtenu par la méthode de la peinture [20] Obtenu par détermination de la position des sphères [22] Nous avons calculé ce nombre d'après la courbe fournie par MASON et CLARK [18]
Coordinance de voisinage ($L < 1,1d$)	$\bar{C} = 9,3$ $\sigma = 0,8$ $\bar{C} = 8,7$ $\bar{C} = 9,3$ $\bar{C} = 7,7$	[17] obtenus par détermination des positions des [26] sphères Méthode à l'acide acétique [7,8] Calculé d'après [18]
Nombre de voisins géométriques ($L \sim \sqrt{2}d$)	$\bar{C} = 13,6$ $\bar{C} = 13,4$ $\bar{C} = 13,6$	Compression de sphères plastiques [25] Détermination de la position des sphères [22] Détermination théorique [27]

METHODES DE MESURE DE LA COORDINANCE ET RESULTATS EXPERIMENTAUX

On appelle "voisins géométriques" d'un point donné ceux qui contribuent à la formation de son polyèdre de VORONOI.

Notons que dans le cas de sphères de diamètre d , deux centres dont la distance est inférieure à $d\sqrt{2}$ sont obligatoirement des voisins géométriques. La réciproque n'est pas forcément vraie mais on conçoit qu'elle le sera, sauf exceptions si l'empilement est suffisamment dense, ce qui est le cas de l'empilement désordonné, compact [22].

On peut penser que les polyèdres résultant de la déformation par compression d'un empilement de sphères plastiques sont, en première approximation analogues aux polyèdres de VORONOI des centres de sphères. Le nombre de faces des polyèdres plastiques donnera une bonne indication du nombre de voisins géométriques.

Une autre méthode de mesure approchée consisterait, connaissant les positions des centres de sphères à déterminer la coordonnée intégrale à la distance $d\sqrt{2}$. Ces deux mesures ont été faites par BERNAL qui a obtenu des résultats remarquablement concordants.

13,6 dans un cas [25]

13,4 dans l'autre [22]

Il existe une similitude troublante entre les polyèdres de VORONOI d'un empilement désordonné de sphères et les cellules polyédrales des tessellations naturelles de l'espace : mousses, cellules végétales, etc...

Tous les auteurs [28 à 32] notent une nette prédominance des faces pentagonales et un nombre moyen de faces compris entre 13 et 14.

MEIJERING [33] dans une étude théorique sur les agrégats de cristaux dont la nucléation s'effectue au hasard présente deux modèles : que les cristaux se développent simultanément et de manière isotrope à partir de noyaux disposés au hasard ou que les germes apparaissent à des instants différents, la vitesse de germination restant constante dans les deux cas, le calcul aboutit à un nombre moyen de faces voisin de 13 ou 14 et à un nombre moyen de côtés par face voisin de 5.

Il semblerait donc que ces chiffres correspondent à un remplissage "privilégié" de l'espace. Ces résultats n'ont qu'une valeur statistique puisque les nombres trouvés ne sont pas des entiers. Ils relèvent de cette nouvelle branche des mathématiques que BERNAL a baptisée "géométrie statistique" et qui trouve un champ d'application dans l'étude des empilements de grains et des phénomènes qui y prennent place [22,25,34 à 36].

2522 - Analogie avec la structure des liquides simples

On peut faire deux constatations essentielles :

- la coordinance de voisinage d'un empilement désordonné de sphères correspond approximativement au nombre de plus proches voisins d'un atome donné dans un liquide simple tel qu'il a été obtenu expérimentalement par diffraction des neutrons :

8,5 à 9,7	pour l'hélium liquide	[37]
8,8	pour le néon	[38]
8 à 8,5	pour l'argon	[39]

- Bien plus, comme le montre la figure 10, la variation de $\Delta C_L / 4\pi L^2$ en fonction de L/d est tout à fait analogue dans les deux cas.

Ces constatations sont à la base de la théorie de BERNAL sur la structure des liquides [22].

26 - CONCLUSION

Nous avons comparé les résultats concernant la variation de la coordinance intégrale avec L/d en reportant sur un même graphique (fig. 7) la courbe expérimentale établie par MASON et CLARK* [18], les points expérimentaux correspondant aux divers résultats cités dans le tableau III et en particulier les résultats de BERNAL* [16] et SCOTT* [17], enfin la courbe résultant de l'application du modèle à désordre maximal.

Nous constatons que :

- les résultats expérimentaux de MASON et CLARK [18] se situent en-dessous de ceux des autres auteurs ;
- la courbe représentant le modèle conduit à des résultats encore plus faibles pour des valeurs de L proches de 1 mais elle rejoint ensuite pour $L/d \gtrsim 1,4$ les résultats expérimentaux de BERNAL [16] et SCOTT [17].

Nous pouvons conclure que l'hypothèse qui nous a servi à établir le modèle à désordre maximal est un peu trop simple pour rendre compte de la variation locale de la coordinance à l'intérieur de la zone perturbée, par contre elle suffit à décrire les propriétés de l'empilement au-delà de la couche perturbée entourant un grain.

Nous retrouvons grâce à notre modèle un nombre de voisins géométriques -13,7- très proche de ceux trouvés par BERNAL.

* Les courbes établies par BERNAL, SCOTT, MASON et CLARK donnent, comme nous l'avons vu, la variation de $\Delta C / 4\pi L^2$ en fonction de L/d (voir fig 4 et 5). Nous avons déterminé à partir de ces courbes la variation de $C(L)$ en fonction de L/d .

Il est intéressant de remarquer pour conclure que COXETER [27] a pu calculer théoriquement le nombre moyen de faces des polyèdres de VORONOI d'un empilement désordonné de sphères. La seule hypothèse que nécessite cette démonstration est en fait une interpolation de résultats théoriquement obtenus dans des espaces tridimensionnels non euclidiens, à savoir que les polyèdres de VORONOI relatifs à des empilements de sphères doivent avoir trois côtés issus de chaque sommet, chacun des côtés étant commun à trois polyèdres. Cette propriété n'est que l'extension à l'espace euclidien de démonstrations faites par COXETER* [40] et FEJES TOTH [41].

Cette hypothèse suffit à calculer un nombre moyen de faces égal à 13,6 et un nombre de côtés par face voisin de 5.

Après nous avoir permis d'interpréter les variations de porosité dans les mélanges binaires de sphères et l'effet de paroi, le modèle à désordre maximal que nous proposons rend compte de cette propriété commune à de nombreux empilements désordonnés et tessellations irrégulières de l'espace : un nombre de voisins géométriques compris entre 13 et 14.

Notons toutefois que ce modèle, obéissant uniquement à une contrainte globale (constance de la densité) ne saurait rendre compte de la structure fine de la couche perturbée. Seul le dépouillement complet des résultats expérimentaux récemment obtenus [10,18,22,43] apportera l'information manquante sur les propriétés locales des empilements désordonnés et permettra de confirmer peut être les approches empiriques qui ont été faites [44,45].

* On trouvera dans les ouvrages de ces auteurs [19,42] des chapitres consacrés aux empilements de sphères.

NOMENCLATURE

C	Coordinance de contact d'un empilement régulier (C est un entier)
$\bar{C}(L)$	Coordinance intégrale : valeur moyenne de la coordinance d'un empilement désordonné à l'intérieur d'une zone sphérique de rayon L
$\bar{C}_c$	Coordinance de contact d'un empilement désordonné
$\bar{C}_p = \bar{C}(r_6)$	Coordinance intégrale à l'intérieur de la zone perturbée
$C_{\max}$	Borne supérieure de la coordinance de contact
$d\bar{C}_L$	Coordinance différentielle moyenne à la distance L
$\Delta\bar{C}_L$	Coordinance moyenne dans une couronne sphérique d'épaisseur ΔL à la distance L
d	Diamètre d'une sphère
d_A	Diamètre d'un agrégat régulier
d_R	Dimension du récipient
L	Distance des centres de deux sphères voisines
ℓ	Distance du centre d'une sphère à la paroi
n	Nombre de cercles à la surface d'une sphère
N_I	Nombre de sphères de la classe I
O_r	Degré d'ordre
r	Rayon d'une sphère
S	Surface d'un segment sphérique
s	Densité d'un pavage de cercles sur une sphère
ϵ_o	Porosité d'un empilement de sphères loin de toute paroi
$\delta(L)$	Densité moyenne des centres de sphères à la distance L
δ	Valeur limite de $\delta(L)$ pour L grand ($L \gg d_1$)
σ	Ecart type (distribution des coordinances)

- . Les indices 1 et 2 affectant d et r caractérisent les composants d'un mélange binaire ($d_2 > d_1$)
- . Les indices 3 à 6 affectant d et r caractérisent les limites des différentes zones (voir fig. 2)
- . Les indices I, II, III caractérisent les trois classes de sphères

BIBLIOGRAPHIE

- 1 W.A. GRAY - "The Packing of solid particles", Chapman and Hall, 1968
- 2 E. MANEGOLD, R. HOFMAN et K. SOFF - Kolloïd Z. 56 (1931) 142
- 3 E. MANEGOLD et W. Von ENGELHARDT - Kolloïd Z. (1933) 285
- 4 E. MANEGOLD - "Kapillar Systeme" Band 1. Strassenbau, Chemie und
Technik Verlagsgesellschaft, m.b.H. Heidelberg (1960)
- 5 L.C. GRATON et H.J. FRASER - J. Geology, 43 (1935) 785
- 6 K. RIDGMAY et K.J. TARBUCK - Brit. Chem. Eng. 12 (1967) 384
- 7 W.O. SMITH, P.D. FOOTE et P.F. BUSANG - Phys. Review, 34 (1929) 1272
- 8 W.O. SMITH, P.D. FOOTE et P.F. BUSANG - Phys. Review, 36 (1930) 524
- 9 H.P. MEISNER, A.S. MICHAELS et R. KAISER - Ind. and Eng. Chem. Proc.
Design and Develop. 3 (1964) 202
- 10 G.D. SCOTT - Nature, 188 (1960) 908
- 11 P. LE GOFF et C. PROST, Génie Chimique 95 (1966) 1
- 12 L.H.S. ROBLEE, R.M. BAIRD et J.W. TIERNEY - AM. Inst. Chem. Engrs.
4 (1958) 460
- 13 R.F. BENENATI et C.S. BROSILOW - Am. Inst. Chem. Engrs. 8 (1962) 359
- 14 M.C. THADANI et F.N. PEEBLES - Ind and Eng. Chem. Proc. Des and
Develop. 5 (1965) 265
- 15 S. DEBBAS - Thèse de Docteur-Ingénieur, Fakultät für Maschinenwesen
den Technischen Hochschule Karlsruhe (1965)
- 16 J.D. BERNAL - Proc. Roy. Soc. A 280 (1964) 299
- 17 G.D. SCOTT - Nature, 194 (1962) 956
- 18 G. MASON et N. CLARK - Nature 207 (1965) 512
- 19 L. FEJES TOTH - "Regular Figures" Pergamon Press 1964
- 20 J.D. BERNAL et J. MASON - Nature 188 (1960) 909

- 21 J. WADSWORTH - National Res. Laboratories, Ottawa, Report MT 41 (1960)
- 22 J.D. BERNAL - "Liquids : Structure, Properties, Solid interactions"
Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1965) p. 26-50
- 23 M.M. LEVINE et J. CHERNICK - Nature, 208 (1965) 68
- 24 B.E. CLANCY - Brookhaven Nat. Laboratory Rep. 997 (T. 424) Physics
TID 4500 (1966)
- 25 J.D. BERNAL - Nature, 183 (1959) 141
- 26 G.D. SCOTT, A.M. CHARLESWORTH, M.K. MAK - J. Chem. Phys. 40 (1964) 611
- 27 H.S.M. COXETER - Illinois J. Math. 2 (1948) 746
- 28 E.B. MATZKE - Amer. Journ. Bot. 27 (1940) Supplément p. 6 et 7
- 29 T.W. MARVIN - Amer. Journ. Bot. 26 (1939) 208
- 30 E.B. MATZKE - Bull. Torrey Botanical Club 77 (1950) 222
- 31 F.T. LEWIS - Amer. J. Bot., 30 (1943) 74
- 32 R.L. HULBARY - Amer. J. Bot. 33 (1948) 558
- 33 J.L. MEIJERING - Philips Res. Rep. Vol. 8 (1953) p. 270
- 34 J.D. BERNAL - Soviet. Physics Cristallography 7 (1963) 410
- 35 P. LE GOFF - "La géométrie statistique" Compte rendu des Journées
Européennes de Génie Chimique - Paris (1963)
- 36 E.H. BLUM et R.H. WILHELM - A.I.Ch.E. Inst. Chem. Eng. Symposium
Senes n° 4 (1965) p. 21-27
- 37 D.G. HENSHAW - Phys. Rev. 119 (1960) 9
- 38 D.G. HENSHAW - Phys. Rev. 111 (1958) 1470
- 39 D.G. HENSHAW - Phys. Rev. 105 (1957) 976
- 40 H.S.M. COXETER - Acta Math. Acad. Sci. Hungaricac Vol. 5 (1954)
p. 263-274
- 41 L. FEJES TOTH - Publ. Math. Debrecen, Vol. 3 (1953) p. 158-167
- 42 H.S.M. COXETER - "Introduction to Geometry" J. Wiley an Sons (1963)
- 43 S. DEBRAS et H. RUMPF - Chem. Eng. Science 21 (1966) 33
- 44 D.P. HAUGHEY et G.S.G. BEVERIDGE - Chem. Eng. Science 21 (1966) 905
- 45 D.P. HAUGHEY et G.S.G. BEVERIDGE - Chem. Eng. Science 22 (1967) 715

3 - LA PERMEABILITE DES MELANGES BINAIRES DE GRAINS SPHERIQUES EN REGIME

LAMINAIRE

31 - MELANGES A SEGREGATION MINIMALE OU MAXIMALE : INFLUENCE DE LA
POROSITE

32 - PERMEABILITE DES MELANGES BINAIRES

321 - Le mélange à ségrégation maximale

322 - Le mélange à ségrégation minimale

33 - MONTAGE EXPERIMENTAL

34 - DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

NOMENCLATURE ET BIBLIOGRAPHIE p. 74 à 75

RESUME

On examine les lois de composition des perméabilités pour des mélanges binaires en fonction de leur degré de ségrégation.

Pour les mélanges à ségrégation minimale, on montre que l'équation de KOZENY représente en fait une loi de composition intermédiaire entre des lois extrêmes.

Il en est de même pour les mélanges à ségrégation maximale à condition de décrire ces milieux comme un mélange de zones perturbées et de zones non perturbées.

Cette caractéristique de la loi de KOZENY permet d'expliquer le bon accord que nous avons observé avec des résultats expérimentaux obtenus par perméamétrie à l'air et à l'eau sur de nombreux mélanges binaires.

La loi de KOZENY rend compte en particulier d'une propriété intéressante de tels mélanges binaires : la perméabilité d'un lit de petits grains sphériques décroît lorsqu'on y introduit des gros grains.

Cette décroissance est liée à la forme sphérique des obstacles ainsi introduits mais le raisonnement et les modèles utilisés sont susceptibles d'une généralisation à des obstacles de forme différente (cylindres et plaques par exemple).

3 - LA PERMEABILITE DE MELANGES BINAIRES DE GRAINS SPHERIQUES

Soit deux lots d'objets identiques empilés, faits d'un même matériau de masse volumique ρ . Chacun des lots est caractérisé par le nombre N d'objets qui le composent, par la forme de ces objets (nous considérons généralement le cas de sphères de cylindres et de plaques) et par le mode d'empilement de ces objets (désordonné ou ordonné).

Si le nombre d'objets dans un lot est suffisamment grand, ce lot présente diverses propriétés macroscopiques *moyennes reproductibles* telles que la porosité (ou le volume apparent), la conductivité, la diffusivité, la perméabilité, etc...

Appelons G_1 la valeur de l'une quelconque de ces propriétés, pour le 1er lot composé de N_1 objets et G_2 la valeur pour le 2ème lot composé de N_2 objets.

Mélangions maintenant ces deux lots jusqu'à obtenir un système qui présente une composition uniforme à l'échelle macroscopique. Quelle est la valeur de G pour ce mélange de (N_1+N_2) objets élémentaires ? Dans quels cas G ne dépendra-t-il que des valeurs G_1 et G_2 et de la composition du mélange définie par son titre

$$x = \frac{N_1}{N_1+N_2} \quad \text{ou} \quad y = \frac{N_1 w_1}{N_1 w_1 + N_2 w_2}$$

Dans quels cas au contraire la valeur de G sera-t-elle influencée par le mode de mélangeage des lots et comment pourra-t-on notamment apprécier l'influence de l'arrangement des objets les uns par rapport aux autres à l'échelle *microscopique*.

Le problème général est donc de déterminer

$$G = f(G_1, G_2, x, \text{texture de l'empilement})$$

Pour certaines propriétés intensives, comme la masse de matériau, cette relation prend la forme simple :

$$M = M_1 + M_2$$

Pour certaines propriétés extensives comme la surface spécifique, la relation est une combinaison linéaire

$$a = a_1 y + a_2 (1-y)$$

Nous avons montré précédemment que pour interpréter les variations de porosité de mélanges binaires de grains sphériques, il était intéressant d'introduire, par analogie avec la thermodynamique des solutions, la notion de "volume apparent partiel" en écrivant :

$$V = \bar{V}_1 x + \bar{V}_2 (1-x)$$

les volumes partiels $\bar{V}_1$ et $\bar{V}_2$ étant constants dans des domaines que nous avons définis.

Mais si la masse totale M et la surface spécifique s sont indépendantes du mode de mélangeage des deux lots, la porosité ϵ ainsi que d'autres propriétés comme la conductivité C, la diffusivité D et la perméabilité B dépendent certainement beaucoup de la position relative des objets de chaque classe dans l'empilement.

C'est ce problème que nous nous proposons d'aborder mais en traitant principalement le cas des mélanges de grains sphériques.

31 - MELANGES A SEGREGATION MINIMALE OU MAXIMALE : INFLUENCE DE LA POROSITE

Soit un mélange de N_1 petites sphères (de volume w_1) et de N_2 grosses sphères (de volume w_2).

Considérons d'abord le cas d'une solution très diluée de grosses sphères telle que $N_2 w_2 \ll N_1 w_1$. Le mélange à "*ségrégation minimale*" (ou à dispersion maximale) est celui dans lequel chaque grosse sphère est dispersée dans un milieu continu de petites sphères. En nous appuyant sur le fait que la perturbation apportée par chaque grosse sphère affecte principalement les petites sphères qui en sont les plus voisines, nous avons proposé un modèle simple où la perturbation est strictement limitée à la *première couche* de petites sphères au contact de chaque grosse sphère.

Nous avons pu alors prévoir certaines propriétés macroscopiques de ce mélange notamment sa porosité ϵ . Nous avons établi ainsi :

$$\epsilon = \frac{\left(\frac{1}{1-\epsilon_0} - 1 - 0,9 \frac{a_2}{a_1}\right) y + 0,9 \frac{a_2}{a_1}}{\left(\frac{1}{1-\epsilon_0} - 1 - 0,9 \frac{a_2}{a_1}\right) y + 0,9 \frac{a_2}{a_1} + 1} \quad (1)$$

où ϵ_0 est la porosité d'un empilement désordonné compact de sphères identiques loin de toute paroi ($\epsilon_0 \simeq 0,36$).

A l'extrême inverse le mélange à "ségrégation maximale" (ou à dispersion minimale) est celui dans lequel les grosses sphères sont toutes contenues dans des agrégats : on appellera agrégat un ensemble de dimensions suffisantes pour posséder les mêmes propriétés que l'empilement désordonné.

Dans ces conditions, la porosité ϵ , qui est indépendante de la dimension absolue des sphères, a la même valeur $\epsilon_0 = 0,36$ à l'intérieur des agrégats de grosses sphères et dans le milieu "continu" de petites sphères qui les entoure.

$$\epsilon = \epsilon_0 = \text{constante}$$

32 - PERMEABILITE DES MELANGES BINAIRES

La perméabilité B est définie par l'équation de DARCY :

$$\vec{u} = - \frac{B}{\eta} \vec{\text{grad}} p \quad (2)$$

321 - LE MELANGE A SEGREGATION MAXIMALE

La nature de tels mélanges rend possible la détermination de Y_1 , fraction du volume total occupé par le constituant de perméabilité B_1 et de $Y_2 = 1 - Y_1$ fraction du volume total occupé par le constituant de perméabilité B_2 .

La perméabilité du mélange dépendra de la façon dont sont disposés les agrégats les uns par rapport aux autres.

On peut envisager d'abord deux cas extrêmes :

- les agrégats sont regroupés parallèlement à la direction de l'écoulement. L'analogie électrique est immédiate : il s'agit de deux résistances en parallèle.

$$B = Y B_1 + (1 - Y) B_2 \quad (3)$$

Un tel arrangement revient à donner aux agrégats de forte perméabilité leur poids maximal.

- les agrégats sont regroupés perpendiculairement à la direction de l'écoulement : c'est l'analogie électrique de deux résistances en série.

$$\frac{1}{B} = \frac{Y}{B_1} + \frac{1 - Y}{B_2} \quad (4)$$

Un tel arrangement donne aux agrégats de forte résistance leur poids maximal.

Les courbes représentatives de ces deux équations délimitent un domaine à l'intérieur duquel doit se trouver le point représentatif de tout mélange à ségrégation maximale formé à partir de ces constituants. Une autre façon d'aborder ce problème permet d'explorer le domaine compris entre ces deux courbes.

Considérons à l'intérieur d'un modèle cubique une répartition au hasard de cellules également cubiques représentant les agrégats de perméabilité B_1 et B_2 , (figure 1).

- S'il y a interconnexion totale de la phase fluide entre chaque couche de cellules, une couche est représentative de tout le milieu : la perméabilité d'une couche de cellules est celle du modèle tout entier. Nous retrouvons les résistances en parallèle et l'équation (3).

- Si au contraire il n'y a aucune interconnexion de la phase fluide au cours de l'écoulement, les filets de fluide traverseront tous une succession de cellules représentatives de l'ensemble du milieu. Nous retrouvons cette fois ci les résistances en série et l'équation (4).

- Si maintenant l'interconnexion de la phase fluide ne se produit que toutes les 2, 3, ..., n couches de cellules, nous aboutirons à des équations intermédiaires entre (3) et (4).

Prenons par exemple le cas de $n = 2$.

Un ensemble de deux couches est caractéristique du milieu.
 La probabilité d'y rencontrer 2 agrégats en série de perméabilité B_1 est Y^2
 " " " " " B_2 est $(1-Y)^2$
 " " " " " B_1 et B_2 est $2Y(1-Y)$

En conséquence, la perméabilité est donnée par :

$$B = Y^2 B_1 + 4Y (1-Y) \frac{B_1 B_2}{B_1 + B_2} + (1-Y)^2 B_2 \quad (5)$$

Les équations (3) à (5) sont susceptibles de généralisation à des milieux à plusieurs composants. Elles ont été proposées pour utiliser l'information fournie par un porogramme (spectre des diamètres de pores) au calcul de la perméabilité, en associant, grâce à la loi de POISEUILLE, une perméabilité à chaque classe de diamètre de pores.

L'équation de MARSHALL [1] en particulier, souvent employée est une généralisation de l'équation (5). Comme nous venons de le voir, elle doit son succès au simple fait d'être une "moyenne" entre deux situations extrêmes.

C'est également le cas de l'équation :

$$\log B = Y \log B_1 + (1-Y) \log B_2 \quad (6)$$

qui est apparue de façon empirique mais à laquelle MATHERON [2] a donné un fondement théorique.

Dans un espace à une dimension, il n'existe aucune possibilité pour le fluide de contourner les agrégats de forte résistance : la perméabilité est donnée par l'équation (4).

La possibilité de contourner les agrégats de forte résistance augmente avec le nombre de dimensions de l'espace. Dans un espace à deux dimensions, on peut considérer en première approximation que la perméabilité se situe à "mi-chemin" des valeurs extrêmes. Sous certaines conditions, MATHERON a montré que dans ce cas l'équation (6) était applicable.

Dans un espace à trois dimensions la perméabilité se situerait aux deux tiers des valeurs extrêmes, donc plus proche de l'équation (3) qui correspond comme nous l'avons vu à un grand degré d'interconnexion de la phase fluide.

Voyons maintenant comment se place l'équation de KOZENY-CARMAN. Rappelons que le modèle de KOZENY consiste à assimiler le milieu poreux à un faisceau de capillaires cylindriques de même diamètre (fig. 2). Ce modèle conduit à l'expression suivante de la perméabilité :

$$B = \frac{1}{h_K} \frac{\epsilon^3}{(1-\epsilon)^2 a^2} \quad (7)$$

On sait que pour tous les empilements de grains convexes de dimensions quelconques et de forme sphéroïdale, le coefficient h_K peut en première approximation être considéré comme constant et égal à 4,5 environ.

Par ailleurs, le mélange à ségrégation maximale a été défini plus haut par le fait que sa porosité ϵ est constante et égale à $\epsilon_0 = 0,36$ tandis que sa surface spécifique a est donnée par l'équation :

$$a = a_1 Y + a_2 (1-Y) \quad (8)$$

En substituant ces relations dans (7), il vient :

$$B = \frac{1}{\frac{Y^2}{B_1} + \frac{2}{B_1 B_2} Y (1-Y) + \frac{(1-Y)^2}{B_2}} \quad (9)$$

Comme nous allons le voir plus en détail en examinant les courbes représentatives, l'équation de KOZENY-CARMAN traduit elle aussi une loi de composition des perméabilités intermédiaires entre les lois extrêmes.

Etant donné le grand domaine de variation de B , et pour représenter commodément les variations de perméabilité en fonction de la composition Y pour diverses valeurs du paramètre B_1/B_2 , il est utile d'introduire une grandeur d'écart :

$$E = \frac{B-B_1}{B_2-B_1} \quad (10)$$

E varie de 0 à 1 quand Y varie de 1 à 0.

La figure 3 montre le réseau de courbes correspondant aux dif-

férentes équations 3,4,5,6,9 dans le cas $B_2/B_1=25$. En fait la position relative des différentes courbes ne dépend pas de la valeur de ce paramètre.

On voit que les équations (5) et (6) sont plus proches de la règle énoncée par MATHERON que ne l'est l'équation (9) issue du modèle de KOZENY.

322 - LE MELANGE A SEGREGATION MINIMALE

Rappelons que dans un tel mélange chaque grosse sphère est diluée dans un milieu continu de petites sphères. Il n'est donc plus possible comme nous l'avons fait précédemment, de découper le domaine en 2 parties complémentaires, l'une de perméabilité B_1 occupant la fraction Y l'autre de perméabilité B_2 occupant la fraction $1-Y$.

Mais puisque nous avons établi une expression de la porosité du mélange en fonction de sa composition (équation 1), nous pouvons utiliser l'équation de KOZENY. On obtient ainsi :

$$B = \frac{1}{h_K} \frac{\left[\left(\frac{1}{1-\epsilon_0} - 1 - 0,9 \frac{a_2}{a_1} \right) y + 0,9 \frac{a_2}{a_1} \right]^3}{\left[\left(\frac{1}{1-\epsilon_0} - 1 - 0,9 \frac{a_2}{a_1} \right) y + 0,9 \frac{a_2}{a_1} + 1 \right] \left[(a_1 - a_2) y + a_2 \right]^2} \quad (11)$$

Le diagramme 4 représente la variation de B en fonction de y pour différentes valeurs du rapport $B_1/B_2 = (a_2/a_1)^2 = (d_1/d_2)^2$.

Si on conçoit aisément que la perméabilité décroît lorsqu'on introduit de petites sphères dans un lit de grosses, il était difficile de prévoir si la perméabilité augmenterait ou diminuerait lors de l'introduction de quelques grosses sphères dans un empilement de petites.

L'équation (11) montre que la perméabilité devrait également diminuer dans ce dernier cas : la courbe perméabilité vs concentration présentera donc un minimum.

Pour étudier plus en détail ce phénomène, nous avons calculé la dérivée de la fonction (11) pour $y = 1$.

$$\left(\frac{dB}{dy} \right)_{y=1} = \frac{1}{h_K} \frac{\epsilon_0^2}{a_1^2 (1-\epsilon_0)} \left| \left(\frac{1}{1-\epsilon_0} - 1 - 0,9 \frac{a_2}{a_1} \right) - 2 \left(1 - \frac{a_2}{a_1} \right) \frac{\epsilon_0}{1-\epsilon_0} \right| \quad (12)$$

Cette dérivée est positive tant que

$$\frac{a_2}{a_1} > \frac{\epsilon_0}{0,9(3-\epsilon_0) - \frac{2\epsilon_0}{1-\epsilon_0}}$$

Pour $\epsilon_0 = 0,36$, $\left(\frac{dB}{dy} \right)_{y=1} \geq 0$ pour $d_1/d_2 \leq 0,3$.

Nous avons également déterminé les coordonnées du minimum pour diverses valeurs du rapport $d_1/d_2 = a_2/a_1$. D'après ces résultats, reportés dans le tableau I, le minimum de perméabilité devrait être faiblement marqué pour des valeurs de d_1/d_2 supérieures à 0,1.

$\frac{d_1}{d_2}$	y_m	B_m/B_1	$E_m = \frac{B_m - B_1}{B_2 - B_1}$
0,2	0,33	0,9	$-4 \cdot 10^{-3}$
0,1	0,25	0,67	$-3,3 \cdot 10^{-3}$
0,05	0,25	0,48	$-1,3 \cdot 10^{-3}$
0,01	0,26	0,37	$-6,3 \cdot 10^{-4}$
0	0,265	0,34	

Perméabilité du mélange eutectique d'après l'équation (11).

d_2 en cm	B_2 en darcy	d_1 en cm	B_1 en darcy	$\frac{d_1}{d_2}$	y_m	$\frac{B_m}{B_1}$	E_m
4,75	$1,4 \cdot 10^{-4}$	0,47	$1,08 \cdot 10^{-6}$	0,1	0,25	0,6	$-2,6 \cdot 10^{-3}$
"	"	0,384	$7,5 \cdot 10^{-7}$	0,081	0,25	0,78	$-1,4 \cdot 10^{-3}$
"	"	0,30	$4,15 \cdot 10^{-7}$	0,063	0,245	0,75	$-0,7 \cdot 10^{-3}$
"	"	0,185	$1,8 \cdot 10^{-7}$	0,039	0,25	0,6	$-0,5 \cdot 10^{-3}$

Résultats expérimentaux sur la perméabilité des mélanges eutectiques.

TABLEAU I

Nous pouvons alors confronter aux résultats expérimentaux les conclusions auxquelles a permis d'aboutir l'étude théorique.

33 - MONTAGE EXPERIMENTAL

La perméabilité de mélanges binaires de sphères a été mesurée par deux techniques : perméamétrie à l'air et à l'eau.

Le perméamètre à air (fig. 5) a été construit pour opérer dans une vaste gamme de pressions inférieures à la pression atmosphérique. On sait que dans le cas d'un fluide compressible, il est intéressant de transformer l'équation de DARCY :

$$u = \frac{B_o}{\eta} \frac{\Delta P}{Z} \quad (13)$$

de façon à y faire apparaître une quantité proportionnelle au flux de matière $\psi = up$ qui est constante même lors de l'écoulement d'un fluide compressible alors que la vitesse u varie :

$$\psi = up = \frac{B_o \bar{p}}{\eta} \frac{\Delta p}{Z} \quad (14)$$

Mis sous cette forme et par analogie avec les transports des autres extensités (matière, chaleur, quantité de mouvement) l'écoulement d'un fluide à travers un milieu poreux apparaît comme un transport diffusif d'énergie mécanique [3]. On introduit ainsi une diffusivité K par la relation :

$$K = \frac{\psi \cdot L}{\Delta p} = \frac{B_o \bar{p}}{\eta} \quad (15)$$

En fait l'équation (15) doit être modifiée pour tenir compte d'un "glissement" des molécules gazeuses à la paroi (la vitesse à la paroi n'est pas nulle) :

$$K = \frac{B_o \bar{p}}{\eta} + K_g \quad (16)$$

Nous admettrons ici cette équation qui fait l'objet d'une discussion au chapitre suivant et nous concluons simplement que dans le domaine d'écoulement laminaire, c'est à dire :

$$\left| \begin{array}{ll} Re \ll 1 & \text{pas de turbulence} \\ \frac{dp}{\lambda} \gg 1 & \text{chocs intermoléculaires beaucoup plus nombreux que les chocs contre la paroi} \end{array} \right.$$

la variation de K en fonction de $\bar{p}$ doit être linéaire. La pente de cette droite fournit B .

Le perméamètre à air construit (fig. 5) permet la mesure des pressions p_1 et p_2 de part et d'autre d'un milieu poreux de longueur Z lorsque s'écoule un flux gazeux ψ .

Un perméamètre à eau de conception beaucoup plus simple (fig. 6) a permis de vérifier et compléter ces premiers résultats.

Une colonne fermée à sa partie inférieure par un robinet à ouverture rapide contient le mélange de sphères reposant sur une grille. On remplit la colonne d'eau jusqu'à un certain niveau h_0 .

Après ouverture du robinet, l'eau s'écoule à travers une ca-

nalisation en U de telle façon que l'évacuation s'effectue à un niveau constant h' .

On mesure la variation de h en fonction du temps.

La perméabilité est donnée par l'équation :

$$B = 2,3 \frac{\eta Z}{\rho g} \frac{\log h/h_0}{\Delta t} \quad (17)$$

34 - DISCUSSION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les résultats de ces mesures sont portés sur les courbes 7 et 8. Par deux séries de mesures complètement indépendantes utilisant les méthodes décrites ci-dessus, nous montrons l'excellent accord entre l'équation 11 et nos résultats expérimentaux.

Nous trouvons confirmation du fait que la perméabilité diminue lorsqu'on introduit de grosses sphères dans un lit de petites sphères.

Cette influence de la composition du mélange sur la perméabilité n'est pas signalée par les auteurs tels que WYLLIE et GREGORY [4] ou NAAR [5] qui ont étudié la perméabilité de nombreux mélanges binaires.

Il nous a donc paru nécessaire d'effectuer une vérification portant uniquement sur les composants purs et sur leur mélange eutectiques : par ce terme nous désignons le mélange tel que les petites billes remplissent toutes les cavernes entre les grosses ; c'est donc le mélange de porosité minimale.

Sans aucun doute possible nous constatons alors que la perméabilité de l'eutectique est inférieure à celle du constituant le moins perméable.

L'examen du tableau I fait apparaître entre les valeurs théoriques et expérimentales un accord qui peut être considéré comme très bon si l'on considère que le domaine de variation de la grandeur d'écart est de 1.

Ce comportement très particulier illustré par la figure 3 des mélanges à ségrégation minimale est-il en contradiction avec les lois de composition des perméabilités donc nous avons parlé plus haut ?

Nous avons vu qu'il n'est pas possible de distinguer dans le milieu deux domaines complémentaires, l'un de perméabilité B_1 occupant la fraction Y , l'autre de perméabilité B_2 occupant la fraction $(1-Y)$. Par contre l'étude antérieure sur la porosité des mélanges binaires nous incite à déterminer :

- la fraction X du volume total occupé par les petites sphères non perturbées (perméabilité B_1)

- la perméabilité B_2' de la fraction 1-X restante constituée par les grosses sphères et la zone perturbée qui les entoure.

Nous avons déjà été amenés à déterminer le volume de chacune de ces zones :

Volume de la zone perturbée : $N' (w' + w_p)$

Volume de la zone non perturbée : $\frac{Nw}{1-\epsilon_0} - N'w_p \frac{1-\epsilon'}{1-\epsilon_0}$

Nous en déduisons X

$$X = \frac{Nw - N'w_p (1-\epsilon')}{N'(w' + w_p) (1-\epsilon_0) + Nw - N'w_p (1-\epsilon')} \quad (18)$$

soit encore :

$$X = \frac{(d_1/d_2)^3 - \frac{N'}{N}(1-\epsilon') [(1+2d_1/d_2)^{3/2} - 1]}{\frac{N'}{N}(1-\epsilon_0)(1+2\frac{d_1}{d_2})^{3/2} + (\frac{d_1}{d_2})^3 - \frac{N'}{N}(1-\epsilon') [(1+2\frac{d_1}{d_2})^{3/2} - 1]} \quad (19)$$

Par ailleurs

$$\frac{N'}{N} = \frac{1-y}{y} \left(\frac{d_1}{d_2}\right)^3 \quad (20)$$

Pour un mélange de titre volumique donné y, nous pouvons calculer X grâce aux équations (19) et (20).

La connaissance de B_2' permettrait maintenant d'évaluer la perméabilité d'un tel mélange binaire en utilisant les équations (3) à (5) où l'on aura remplacé B_2 par B_2' , Y par X.

En faisant varier systématiquement B_2' nous avons donc tracé un réseau de courbes E vs X correspondant aux équations (4) et (5) qui, d'après nos conclusions antérieures, devraient "encadrer" l'équation de KOZENY.

Les résultats de ce calcul représentés dans les figures (9) et (10), nous permettent de conclure :

1) qu'il existe une valeur de B_2' pour laquelle la perméabilité de KOZENY est comprise entre les valeurs fournies par les équations (4) et (5) ;

2) que cette valeur est sensiblement égale à B_m , la perméabilité de l'"eutectique". Ce résultat est à rapprocher de celui de NAAR [5] qui détermine la perméabilité d'un mélange binaire à ségrégation minimale à partir de celles de l'eutectique et d'un constituant pur.

En conclusion, nous avons montré que l'équation (11), dérivée de l'équation de KOZENY en y introduisant l'expression précédemment établie pour la porosité d'un mélange binaire de sphères, rend bien compte de la perméabilité de tels mélanges et en particulier de la décroissance de perméabilité observée expérimentalement lorsqu'on introduit de grosses sphères dans un lit de petites.

Cette décroissance est liée à la nature géométrique des obstacles que représentent les grosses sphères au sein de l'empilement.

En utilisant le modèle et les raisonnements antérieurs, il est donc possible de généraliser l'étude qui vient d'être faite au cas d'obstacles de formes différentes (cylindres et plaques par exemple).

On peut voir sur la figure 11 qu'on arrive de cette façon à un bon accord avec les résultats expérimentaux*.

(★) Ces résultats expérimentaux ont été obtenus dans une cellule de filtration au cours d'une étude entreprise dans ce laboratoire par W. SCHULZWALZ et P. LE LEC.

NOMÉCLATURE ---

a	surface spécifique	$[L^{-1}]$
B	perméabilité	$[L^2]$
d	diamètre des grains sphériques	$[L]$
$dp = \frac{2}{3} \epsilon dg / (1 - \epsilon)$	diamètre de pore	$[L]$
$E(x) = \frac{B(x) - B(1)}{B(0) - B(1)}$	grandeur d'écart	$[-]$
h_K	constante de KOZENY	$[-]$
K	diffusivité de travail mécanique	$[L^2 T^{-1}]$
M	masse d'un constituant du mélange binaire	$[M]$
N	nombre de particules composant le lit	$[-]$
$\bar{p}$	pression moyenne à l'intérieur du lit	$[ML^{-1} T^{-2}]$
$Re = \frac{p}{\eta}$	nombre de Reynolds	$[-]$
u	vitesse linéaire	$[LT^{-1}]$
w	volume d'une particule	$[L^3]$
V	volume apparent occupé par le milieu poreux	$[L^3]$
$\bar{V} = \frac{V}{N_1 + N_2}$	volume granulaire	$[L^3]$
$x = \frac{N_1}{N_1 + N_2}$	titre numérique en constituant 1	$[-]$
$y = \frac{N_1 w_1}{N_1 w_1 + N_2 w_2}$	titre volumique en constituant 1	$[-]$
X	fraction du volume total occupé par les sphères non perturbées	$[-]$
Y_1	fraction du volume total occupé par le constituant de perméabilité B_1	$[-]$
Z	hauteur du lit	$[L]$
ϵ	porosité	$[-]$
ϵ_0	porosité d'un empilement désordonné compact loin de cette paroi	$[-]$
ϵ'	porosité de la zone perturbée autour d'un obstacle plongé dans un lit de grains	$[-]$
λ	libre parcours moyen des molécules gazeuses	$[L]$
η	viscosité	$[ML^{-1} T^{-1}]$
ρ	masse volumique	$[ML^{-3}]$

BIBLIOGRAPHIE

- 1 MARSHALL - Proceedings of the Symposium on Interaction between Fluids and Particles - Institution of Chemical Engineers, London 1962
- 2 MATHERON G. - Elements pour une théorie des milieux poreux, Masson Ed., Paris 1967
- 3 LASZLO A. - Inzh Fiz. Zh. 10, 1966, 60
- 4 WYLLIE M.R.J., GREGORY A.R. - I.E.C. (1955) 47, 7, 1379
- 5 NAAR J. - Thèse Université Libre de Bruxelles (1960)

4 - PERMEABILITE EN REGIME INTERMEDIAIRE ET MOLECULAIRE

41 - MONTAGE EXPERIMENTAL

42 - PERMEABILITE EN REGIME MOLECULAIRE

421 - Théorie

422 - Résultats expérimentaux - Discussion

43 - VARIATION DE LA PERMEABILITE AVEC LA PRESSION

431 - Passage du régime moléculaire au régime laminaire

432 - Le régime intermédiaire - Théorie

433 - Résultats expérimentaux - Discussion

44 - VARIATION DE LA PERMEABILITE DE KNUDSEN AVEC LA COMPOSITION DU MELANGE

NOMENCLATURE ET BIBLIOGRAPHIE p. 94 à 96

4 - PERMEABILITE EN REGIME INTERMEDIAIRE ET MOLECULAIRE

Dans le chapitre précédent nous avons mesuré la perméabilité laminaire B_0 dans tout le domaine où s'applique la loi de DARCY modifiée :

$$K = \frac{B_0 p}{\eta} + K_g \quad (1)$$

c'est à dire où la diffusivité K varie linéairement avec la pression.

Il est commode d'introduire une pression réduite $\alpha = d/\alpha$, rapport du "diamètre" de la veine d'écoulement au libre parcours moyen du gaz. α représente également le rapport du nombre de chocs intermédiaires au nombre de chocs contre la paroi.

L'équation (1) s'écrit alors :

$$K = b\alpha + K_g \quad (2)$$

Elle est utilisable lorsque $\alpha \gg 1$.

A l'opposé lorsque $\alpha \ll 1$ (régime moléculaire) l'expérience et la théorie montrent que la diffusivité devient indépendante de α .

$$K(\alpha) \rightarrow K_0 \quad \text{pour } \alpha \rightarrow 0$$

On a montré [1] que K_g et K_0 sont des fonctions similaires des caractéristiques du fluide et du milieu poreux : le rapport K_g/K_0 est une constante numérique au plus égale à 1. Ceci a amené certains auteurs à proposer des expressions semi-théoriques rendant compte de la variation de K en fonction de α pour toutes les valeurs de α y compris dans le domaine intermédiaire où $\alpha \approx 1$.

Toutefois une revue bibliographique montre des divergences entre les résultats expérimentaux qui sont souvent en contradiction avec ce que la théorie laisse prévoir.

C'est pourquoi en utilisant les mêmes matériaux déjà décrits dont nous connaissions la porosité et la surface spécifique, nous avons réalisé une étude expérimentale dont le double but était :

- de déterminer la relation entre K_0 et les caractéristiques du milieu poreux en particulier dans le cas de mélanges binaires de grains sphériques ;

- de voir si pour tous ces milieux une loi unique permettait de relier K à α .

41 - MONTAGE EXPERIMENTAL

L'appareil (fig. 1) se compose principalement d'une colonne en verre industriel EIVS de 10 cm de diamètre, contenant le lit poreux. Le dispositif de pompage à la partie inférieure de la colonne comprend une pompe primaire et une pompe à diffusion d'huile, avec un by pass permettant d'utiliser la pompe à palettes seule. L'entrée d'air au sommet de la colonne se fait par un robinet à pointeau, après passage au travers d'un desséchant.

Des dispositifs annexes permettent les mesures

- de pression : Mac Leod, Jauge de Pirani, Manomètres à huile et à mercure, ...
- de débit : débitmètre à capillaire, rotamètres.

Mesures de pression

Les éléments en verre industriel permettent de placer facilement les prises de pression dans des brides en acier inoxydable entre ces éléments.

Les pressions les plus basses et jusqu'à 3 mm de mercure ont été mesurées avec une jauge de Mac Leod. Au-delà de 3 mm de mercure avec des tubes en U contenant soit de l'huile Apiezon, soit du mercure.

Grâce à la jauge de Pirani dans son domaine d'utilisation (10^{-2} .760 mmHg) nous pouvions régler facilement l'admission d'air de façon à obtenir une pression prédéterminée, cette jauge nous servait d'autre part à vérifier la constance de la pression au cours de chaque essai.

Mesure de débit

La difficulté de mesurer avec précision de faibles débits (inférieurs à 1 l/h) nous a conduit à adopter plusieurs méthodes se recoupant dans un domaine plus ou moins large.

1 - Débits inférieurs à $200 \text{ cm}^3/\text{h}$ N.T.P. ($Q < 50 \text{ torr cm}^3/\text{s.}$)

L'air admis dans la colonne provient d'un réservoir à volume constant où la pression est constamment mesurée par un manomètre à liquide. On peut donc tracer la courbe p vs t . En tenant compte de la petite

variation de volume du réservoir due à la remontée du liquide dans le manomètre, on peut calculer pour chaque instant t le nombre N de moles dans le réservoir.

N devrait décroître, exponentiellement avec le temps et c'est effectivement ce que nous constatons, en portant $\log N$ en fonction de t . Le produit de la pente k par le nombre de moles à un instant t , fournit le débit molaire à cet instant.

Le volume du réservoir et la durée des essais ont été choisis de telle façon que le débit varie peu (de l'ordre de 10 % cf. annexe). Les pressions et le flux sont mesurés de façon discontinue mais régulière pendant la durée de l'expérience. La variation de pression entre deux mesures successives est de l'ordre de grandeur de l'erreur instrumentale.

On contrôle à postériori la régularité de variation du flux et de la pression.

$$2 - \frac{\text{Débits compris entre } 0,1 \text{ et } 1 \text{ l/H}}{\text{torr.cm}^3/\text{s.}} \text{ soit entre 25 et 250}$$

Après avoir essayé différentes méthodes et en particulier un rotamètre dont l'emploi s'est révélé difficile (irproductibilité de la position du flotteur), nous avons adopté en définitive un débitmètre à bulles.

3 - Pour les débits supérieurs nous avons utilisé une batterie de rotamètre qui ont été étalonnés par compteur dans les conditions de leur utilisation.

Les méthodes de réalisation du milieu poreux et la mesure de ses caractéristiques ont été décrites dans les chapitres précédents.

42 - PERMEABILITE EN REGIME MOLECULAIRE

421 - THEORIE

En régime de KNUDSEN le trajet d'une molécule gazeuse est composé de n segments rectilignes, les changements de direction intervenant à chaque choc contre la paroi.

Dès 1956, DERIAGUINE [2] avait commencé une étude théorique de l'écoulement moléculaire à travers un milieu poreux assimilé à une suspension de sphères.

En assimilant l'écoulement à un processus diffusionnel

$$u_o p = \frac{u}{\epsilon} p = D \frac{dp}{dz} \quad (3)$$

Mais d'autre part on peut poser :

$$\psi = u_p = K_o \frac{dp}{dz} \quad (4)$$

avec

$$K_o = \epsilon D \quad (5)$$

Par analogie avec le mouvement brownien

$$D = \frac{1}{6} \frac{\overline{\Delta^2}}{t} \quad (6)$$

où $\overline{\Delta^2}$ est la moyenne du carré du déplacement d'une molécule à travers le corps poreux pendant le temps t .

Les molécules suivant un trajet en zig zag composé de n segments rectilignes de longueur λ_i , on montre que :

$$\overline{\Delta^2} = n \{ \overline{\lambda^2} + 2 (\bar{\lambda})^2 \sum_{\ell=1}^{\infty} \overline{\cos \gamma_{\ell}} \} \quad (7)$$

où γ_{ℓ} est l'angle entre des chemins séparés par ℓ collisions contre la paroi.

Si nous supposons que la reflexion est diffuse c'est à dire qu'une molécule gazeuse heurtant une surface est réfléchiée au hasard sans relation aucune entre l'angle d'incidence et l'angle de reflexion - ce qui se produit effectivement lors du choc d'une molécule gazeuse contre une surface lisse telle que verre ou métal - on peut calculer :

$$\overline{\cos \gamma_{\ell}} = \left(-\frac{4}{9}\right)^{\ell}$$

Le report de cette valeur dans l'équation (6) donne :

$$D = \frac{1}{6} \frac{\overline{\Delta^2}}{t} = \frac{1}{6} \frac{n}{t} \{ \overline{\lambda^2} - \frac{8}{13} (\bar{\lambda})^2 \} \quad (8)$$

On peut introduire la vitesse $\bar{v}$ d'agitation moléculaire

$$\bar{v} = \frac{n \bar{\lambda}}{t}$$

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda} \left\{ \frac{1}{2} \frac{\overline{\lambda^2}}{(\bar{\lambda})^2} - \frac{4}{13} \right\} = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda} \beta_k \quad (9)$$

avec

$$\beta_k = \frac{1}{2} \frac{\overline{\lambda^2}}{(\bar{\lambda})^2} - \frac{4}{13} \quad (10)$$

En définitive :

$$K_o = \frac{1}{3} \epsilon \bar{v} \bar{\lambda} \beta_k \quad (11)$$

La valeur numérique de β_k dépendra donc de la loi de distribution des longueurs des chemins rectilignes à travers l'empilement de sphères.

On peut adopter comme l'a fait DERIAGIN la loi de distribution de CLAUSIUS.

$$dw_{\lambda} = \frac{1}{\bar{\lambda}} e^{-\lambda/\bar{\lambda}} d\lambda \quad (12)$$

où dw_λ est la probabilité pour que la longueur du chemin rectiligne soit comprise entre λ et $\lambda+d\lambda$.

Dans ces conditions :

$$\frac{2}{\bar{\lambda}^2} = 2 (\bar{\lambda})^2$$

et

$$K_o = \frac{3}{13} \varepsilon \bar{v} \bar{\lambda} \approx \boxed{0,23 \varepsilon \bar{v} \bar{\lambda}} \quad (13)$$

DERIAGIN et BAKANOV [3] et tout récemment BRETON [4] ont, par des méthodes différentes, confirmé la validité de l'équation (11). Toutefois BRETON [4] grâce aux mesures directes de longueurs de chemin rectilignes faites sur des coupes du milieu poreux étudié (poudres métalliques frittées) constate que la loi de CLAUSING ne rend pas compte de la loi de distribution observée expérimentalement.

Empiriquement il propose :

$$dw_\lambda = \frac{4\lambda}{(\bar{\lambda})^2} e^{-\frac{2\lambda}{\bar{\lambda}}} d\lambda \quad (14)$$

Dans ces conditions :

$$\beta_k = \frac{23}{52}$$

et

$$K_o = \frac{1}{3} \frac{23}{52} \varepsilon \bar{\lambda} \bar{v} \approx \boxed{0,147 \varepsilon \bar{\lambda} \bar{v}} \quad (15)$$

La valeur de k dépend donc fortement de la fonction de distribution et par là même de la texture du milieu poreux.

β_k et par suite la diffusivité K ont une valeur d'autant plus grande que la loi de distribution des longueurs de chemins rectilignes a un coefficient de dispersion élevé.

Dans le cas d'un empilement de sphères de diamètre d , EBERHARDT et BERNSTEIN, cités par BRETON [4] ont montré que $\bar{\lambda}$, moyenne des longueurs des cordes interceptées par les sphères et extérieures aux sphères, est liée à ε et à d_g

$$\bar{\lambda} = \frac{4\varepsilon}{a_g} = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon}{1-\varepsilon} d_g \quad (16)$$

Remarquons que cette expression est précisément celle du diamètre hydraulique ou diamètre équivalent :

$$\bar{\lambda} \equiv d_e$$

Ceci nous invite à examiner à quelle expression de la diffusivité K conduit le modèle du faisceau de pores cylindriques, circulaires et non-interconnectés.

Si le milieu poreux est assimilé à un faisceau de pores dont

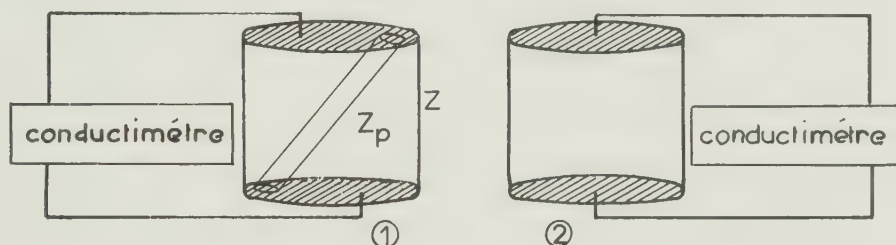
de manière indirecte par l'intermédiaire de mesures de conductivité ou de coefficient de diffusion. Alors que de nombreux auteurs dont CARMAN [1] proposent la relation :

$$\frac{\varepsilon}{C/C_o} = \frac{Z_p}{Z} \quad (20)$$

un raisonnement de GIDDINGS [6] conduit à :

$$\frac{\varepsilon}{C/C_o} = \left(\frac{Z_p}{Z}\right)^2 \quad (21)$$

Ce dernier résultat peut être retrouvé de façon très simple en considérant pour faciliter l'exposé, le cas d'un milieu ne comportant qu'un seul pore cylindrique à section circulaire, de longueur Z_p supérieure à Z .



Si le pore est imbibé d'électrolyte on mesurera dans une cellule de conductivité :

$$C = \frac{1}{\rho} \frac{\pi d_e^2 / 4}{Z_p} = \frac{1}{\rho} \frac{Z_p \pi d_e^2 / 4}{Z_p^2} = \frac{1}{\rho} \frac{\varepsilon V}{Z_p^2} \quad (22)$$

Si dans la même cellule on mesure maintenant la conductivité de l'électrolyte :

$$C_o = \frac{1}{\rho} \frac{\Omega}{Z} = \frac{1}{\rho} \frac{\Omega Z}{Z^2} = \frac{1}{\rho} \frac{V}{Z^2} \quad (23)$$

La comparaison des équations (22) et (23) confirme le bien fondé de la relation (21) proposée par GIDDINGS [6].

Pour un empilement de sphères, la valeur expérimentale :

$$\frac{\varepsilon}{C/C_o} \approx \sqrt{2}$$

doit donc être attribuée à $(Z_p/Z)^2$ et non à Z_p/Z .

Dans ces conditions si l'on donne à k_1 la valeur

$$k_1 = \frac{9 \sqrt{2}}{13} \approx 0,98 \quad (24)$$

la longueur Z_p est grande par rapport au diamètre, l'application de l'équation de KNUDSEN (1) conduit à :

$$K_o = \frac{1}{3} \varepsilon d_e \bar{v} \frac{1}{(Z_p/Z)^2} \quad (17)$$

Les travaux de CLAUSING [5] sur l'écoulement de KNUDSEN dans les capillaires courts permettent de rapprocher de la réalité le modèle de KOZENY en supposant que les pores sont tortueux : ceci revient à introduire dans l'expression de la diffusivité une "constante" k_1 fonction de ℓ/d où ℓ est la longueur moyenne des segments rectilignes composant un pore et d le diamètre de ces pores :

$$K_o = \frac{1}{3} \varepsilon d_e \bar{v} \frac{k_1}{(Z_p/Z)^2} \quad (18)$$

En adoptant pour $k_1 = k_1 / (Z_p/Z)^2$ la valeur 0,35 conseillée par CARMAN [1] et obtenue en prenant $k_1 \approx 0,7$, $(Z_p/Z)^2 = 2$, on obtient :

$$K_o = 0,115 \varepsilon d_e \bar{v} \quad (19)$$

422 - RESULTATS EXPERIMENTAUX - DISCUSSION

Cette revue rapide nous montre l'intérêt d'une étude expérimentale portant sur des empilements de sphères dont on fera varier la porosité et la surface spécifique.

Les résultats expérimentaux antérieurs (cf. [1]) ont toujours été obtenus avec des poudres très fines, souvent microporeuses pour lesquelles la surface spécifique était difficilement mesurable : la surface spécifique mesurée par adsorption d'azote donnait des résultats bien supérieurs à la mesure effectuée au microscope. D'une manière générale les auteurs constatent que c'est l'équation (19) qui convient le mieux lorsqu'on utilise cette dernière mesure et qu'au contraire l'équation (13) de DERIAGIN rend mieux compte des résultats expérimentaux si la surface spécifique a été déterminée par adsorption d'azote.

C'est pour éliminer cette possible ambiguïté dans la valeur de la surface spécifique que nous avons travaillé avec des sphères non poreuses de diamètre relativement grand.

Les difficultés technologiques ont été considérablement accrues par le fait qu'il a été nécessaire d'opérer alors à des pressions plus basses dans des récipients plus grands mais en contrepartie nous avons ainsi une certitude sur la valeur de la surface spécifique.

Nous n'avons pas atteint de pression suffisamment basse pour obtenir une valeur de la perméabilité indépendante de la pression ce qui est la caractéristique du régime de KNUDSEN. Toutefois, les résultats

expérimentaux obtenus pour $\alpha < 1$ sont tels qu'ils autorisent une extrapolation entraînant une faible erreur.

Ainsi que le montre le tableau 2 ci-dessous le plus gros écart entre nos valeurs expérimentales et les valeurs calculées d'après l'équation (13) est de 7 %.

y	$d_g = \frac{6}{a_g}$	ϵ	d_e en cm	K_o exp	K_o calculé d'après		
					éq. 13	éq. 15	éq. 19
0	0,475	0,355	0,175	595	640	410	320
0,132	0,33	0,251	0,074	180	190	121	95
0,219	0,258	0,209	0,045	93	98	62	49
0,365	0,205	0,24	0,043	100	107	68	54
0,42	0,186	0,25	0,041	105	107	68	54
0,785	0,122	0,32	0,038	130	127	81	64
1	0,101	0,355	0,037	130	136	87	68

Comparaison de nos résultats expérimentaux et des équations 13, 15 et 19.

Pour l'air dans nos conditions expérimentales :
 $\bar{v} = 4,5.10^4$ cm/s.

Nous pouvons donc conclure que pour des empilements de sphères et de mélanges de sphères l'équation de DERIAGIN est applicable, ce qui par là même confirme l'expression de $\bar{\lambda}$ et la loi de distribution (12).

Ceci n'est pas incompatible avec les résultats de BRETON. On conçoit en effet que l'opération de frittage modifiant sensiblement la zone des points de contact entre sphères modifie également la loi de distribution des chemins rectilignes : une vérification expérimentale est d'ailleurs tout à fait concevable.

Si nous examinons par ailleurs l'équation (18) issue du modèle du faisceau de capillaires :

$$K_o = \frac{1}{3} \epsilon d_e \bar{v} \frac{k_1}{(Z_p/Z)^2}$$

nous pouvons remarquer que la valeur numérique proposée par CARMAN $(Z_p/Z)^2 \approx 2$ est contestée par certains auteurs.

On sait que la détermination expérimentale de $(Z_p/Z)^2$ se fait

on retrouve l'équation (13) :

$$K_0 = \frac{3}{13} \varepsilon \bar{v} \bar{\lambda}$$

D'après les travaux de CLAUSING sur les pores cylindriques à section circulaire [5], $k_1 \approx 0,98$ correspond à un rapport de la longueur au diamètre du pore supérieure à 10.

Une telle valeur ne paraît pas invraisemblable dans un milieu poreux. En effet pour une porosité de 0,36 par exemple, de $\approx 1/3$ dg : une condition nécessaire pour avoir $\lambda/d_e \gtrsim 10$ est donc la possibilité d'existence de chemins rectilignes à travers quatre couches de grains. Dans un empilement désordonné de grains sphériques la probabilité d'existence de tels chemins est très faible mais remarquons que dans un cylindre dont le rapport de la longueur au diamètre est égal à 10, la probabilité qu'une molécule traverse le cylindre sans heurter les parois est également très faible (de l'ordre de 10^{-2}).

Par ailleurs, la présence d'agrégats ordonnés au sein d'un empilement désordonné pourrait expliquer l'existence de parcours rectilignes relativement importants.

43 - VARIATION DE LA PERMEABILITE AVEC LA PRESSION

431 - PASSAGE DU REGIME MOLECULAIRE AU REGIME LAMINAIRE

Pour un milieu poreux et un fluide donnés l'établissement du régime de KNUDSEN dépend uniquement du rapport d_e/λ_g donc de $\bar{p}$. Il peut sembler qu'en augmentant la pression on passera successivement du régime moléculaire au régime laminaire puis au régime turbulent. En fait il n'en est rien car l'établissement du régime laminaire ou turbulent dépend uniquement du nombre de Reynolds donc du débit massique.

Nos conditions expérimentales seront représentées par des points dans le plan $R\bar{e}$ vs d_e/λ_g où l'on peut délimiter les zones d'existence des régimes moléculaire, laminaire, turbulent (fig. 2).

On pourrait donc envisager une transition aussi bien du régime moléculaire au régime turbulent que du régime moléculaire au régime laminaire : cela dépend uniquement des caractéristiques du système de pompage utilisé.

Dans notre cas, comme le montre la fig. 2, le régime intermédiaire est une transition entre le régime moléculaire et le régime laminaire.

Obtenir une expression de la diffusivité valable dans tous les régimes d'écoulement en utilisant le modèle de l'empilement de sphères, tel a été le but de quelques équipes de chercheurs depuis une dizaine d'années : DERIAGIN et BAKANOV [3], BRETON et MASSIGNON [7,8], MASON, MALINAUSKAS et EVANS [9].

Rendre compte de ces travaux qui ont nécessité un développement mathématique complexe dépasse largement le cadre de ce travail.

Il faut reconnaître d'ailleurs que malgré le pas considérable franchi par BRETON dans le traitement théorique de ces phénomènes, l'équation applicable aux milieux poreux réels, tels qu'un empilement de sphères demeure une équation semi-empirique, semblable à celle obtenue antérieurement par une méthode approchée plus simple.

C'est pourquoi nous nous contenterons ici de résumer brièvement le travail qui a ouvert la voie, celui de DERIAGIN et BAKANOV.

Dans le cas général l'étude du régime intermédiaire est très complexe car dès qu'on quitte le régime de KNUDSEN apparaît au sein de l'écoulement un profil de vitesse ce qui complique énormément les calculs. Par contre, dans le cas d'un milieu très poreux on peut ne plus être en régime de KNUDSEN sans qu'apparaisse un profil de vitesse : la condition suivante est en effet réalisée :

$$dg \ll \lambda_g \ll \bar{\lambda} \quad (25)$$

la première inégalité prouvant l'absence de profil de vitesse, la seconde l'existence d'un flux convectif.

Faisons alors l'hypothèse que le flux est la somme d'un terme moléculaire et d'un terme visqueux :

$$j = j_{\text{mol}} + j_{\text{visq}} \quad (26)$$

a) Pour calculer j_{mol} , on détermine la fonction de distribution des vitesses de MAXWELL dans le cas où existe un faible gradient de pression. Cette fonction $f^{(1)}(\vec{v})$ diffère de la fonction $f^{(0)}(\vec{v})$ décrivant la distribution des vitesses pour un gaz au repos :

$$f^{(0)} = \left(\frac{M}{2\pi RT}\right)^{3/2} e^{-Mv^2/2RT} \quad (27)$$

Du fait de l'absence de profil de vitesse on peut poser toujours :

$$f^{(1)} = f^{(0)} (1 + \phi) \quad (28)$$

DERIAGIN et BAKANOV ont montré que ϕ pouvait se mettre sous la forme :

$$\phi = -\lambda_t \frac{\vec{v}}{v} \frac{\text{grad } p}{p} = -\lambda_t \cos \theta \frac{\text{grad } p}{p} \quad (29)$$

où

$$\lambda_t = \frac{-\bar{\lambda}}{1 - \cos \gamma_c} \quad (30)$$

γ_c est l'angle de la déviation subie par une molécule lors d'une collision.

La connaissance de ϕ détermine la fonction de distribution des vitesses $f^{(1)}$, d'où l'expression du flux par intégration pour toutes les valeurs de $\vec{v}$:

$$\psi_{\text{mol}} = \varepsilon \int f^{(1)} v \cos \theta \, d\vec{v} \quad (31)$$

où $d\vec{v} = v^2 \, dv \sin \theta \, d\theta \, d\psi$

Cette intégration réalisée par BAKANOV [10] conduit à :

$$\psi_{\text{mol}} = -\frac{1}{3} \varepsilon \bar{\lambda} \bar{v} \text{ grad } p \quad (32)$$

Suivant un raisonnement identique mais de façon plus rigoureuse, BRETON [4] a retrouvé par cette méthode la même expression que celle obtenue de façon différente par DERIAGIN :

$$\psi_{\text{mol}} = -\frac{1}{3} \varepsilon \beta_k \bar{\lambda} \bar{v} \text{ grad } p \quad (33)$$

b) Le calcul du flux visqueux repose sur un bilan des forces s'exerçant sur un élément du corps poreux.

La résultante de ces forces étant nulle, on peut écrire :

$$\vec{F}_{\text{mol}} + \vec{F}_{\text{visq}} = - \text{grad } p \quad (34)$$

où $\vec{F}_{\text{mol}}$ et $\vec{F}_{\text{visq}}$ sont les forces spécifiques par unité de volume exercées sur cet élément respectivement par les courants moléculaire et visqueux.

$-\vec{F}_{\text{mol}}$ est égal à l'impulsion transférée au corps poreux par les molécules qui viennent le heurter pendant l'unité de temps :

$$\vec{F}_{\text{mol}} = -C_{\text{mol}} \text{ grad } p \quad (35)$$

où C_{mol} est une fonction des caractéristiques du gaz et du corps poreux.

- Le calcul de $\vec{F}_{\text{visq}}$ nécessite l'utilisation d'une formule semi-empirique due à MILLIKAN, qui donne en fonction de la viscosité la force qui s'exerce sur une sphère isolée placée dans un courant gazeux.

$$\vec{F}_{\text{visq}} = C_{\text{visq}} \vec{u} \quad (36)$$

où C_{visq} est une fonction des caractéristiques du gaz et du corps poreux.

Le report des équations (35) et (36) dans l'équation (34) donne :

$$\vec{u} = - \frac{1-C_{\text{mol}}}{C_{\text{visq}}} \text{grad } p$$

$$\psi_{\text{visq}} = \varepsilon u p = - \frac{1-C_{\text{mol}}}{C_{\text{visq}}} \varepsilon p \text{ grad } p \quad (37)$$

On peut donc en déduire φ et $K = \varphi / \text{grad } p$.

La formule de MILLIKAN utilisée par DERIAGIN et BAKANOV [3] est une généralisation de la formule de STOKES : elle ne fait que raccorder de façon empirique deux expressions rigoureusement établies par EPSTEIN [11] dans les deux cas limites $\lambda \rightarrow \infty$ et $\lambda \rightarrow 0$.

BRINKMAN [12,13] a étendu le champ d'application de la formule de MILLIKAN au cas d'un empilement de sphères mais pour l'écoulement d'un fluide incompressible. Toutefois l'équation obtenue n'est plus applicable pour des porosités inférieures à 0,5 et dans ce cas on doit se résoudre à introduire la constante de KOZENY puisque l'équation de KOZENY rend bien compte des résultats expérimentaux dans ce domaine de porosité.

BRETON [7] enfin a étendu le champ d'application de la formule au cas d'un écoulement gazeux en tenant compte du phénomène de "glissement". Toutefois il se heurte aux mêmes difficultés pour $\varepsilon < 0,5$ d'où la nécessité d'introduire cette fois ci deux constantes pour assurer la compatibilité de l'équation proposée avec l'équation de KOZENY modifiée.

La conclusion de ces calculs est l'expression de k en fonction de α , valable pour toute valeur de α . Nous la donnons ici sous forme adimensionnelle ce qui permet une comparaison commode avec l'ensemble des résultats expérimentaux.

$$K^* = \frac{K}{K_0} = \frac{1 + \frac{\pi}{8} \mu_g \alpha \left(\frac{3}{8h_K} \alpha + A_0 + B_0 \right) e^{-0,75 \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \alpha c}}{1 + \frac{\mu_g}{\mu_c} \alpha} \quad (38)$$

Les valeurs ou les expressions des différentes constantes qui figurent dans cette équation peuvent être obtenues grâce aux théories que nous avons brièvement résumées :

$$A = \frac{8\beta}{\pi} + \frac{3}{8} \frac{\mu_c}{\mu_g h_K}$$

$$B = \frac{9}{4\mu_c} - A$$

$$C = 1,7 \pm 0,1$$

$$\mu_c = 1 - \overline{\cos \gamma_c} = 1 + \frac{4}{9} = \frac{13}{9}$$

$$\mu_g = 0,594$$

Ainsi que nous l'avons indiqué, il reste deux paramètres β et h_K qui doivent être fixés empiriquement de façon à obtenir un accord avec les résultats expérimentaux. D'après BRETON [4] on devrait avoir :

$$\beta h_K \simeq 2$$

D'autre part, la comparaison avec les travaux expérimentaux antérieurs montre que la variation de β et h_K est faible :

$$4 \lesssim h_K \lesssim 5,5 \quad (39)$$

$$0,3 \lesssim \beta \lesssim 0,5 \quad (40)$$

Toutefois, indépendamment de la valeur de ces paramètres, remarquons que d'après l'équation (23) la courbe représentative $K=K/K_0$ vs α a toujours une pente à l'origine négative et indépendante de ε comme le montre le calcul ci-dessous :

$$\left[\frac{d K^*}{d \alpha} \right]_{\alpha \rightarrow 0} = \frac{\pi}{8} \mu_g (A_o + B_o) - \frac{\mu_g}{\mu_c} = \frac{\mu_g}{\mu_c} \left(\frac{9\pi}{32} - 1 \right) \simeq 0,05 \quad (41)$$

Quelle que soit la valeur de ε toutes les courbes devraient donc passer par un minimum.

Dans son travail le plus récent BRETON [4] remet en cause ces conclusions. Par une approche théorique beaucoup plus rigoureuse que précédemment, il arrive à une expression théorique du flux qui ne nécessite plus l'hypothèse d'additivité des flux moléculaires et visqueux. Mais cette théorie n'est applicable que pour les milieux de forte porosité.

Pour les milieux de porosité moyenne, les empilements de grains en particulier, BRETON conteste la validité de l'équation (38) qui est fondée en définitive sur un modèle unidimensionnel : la fréquence des collisions des molécules sur un élément de surface ne dépend que de l'abscisse (ou de la cote) de cet élément. En réalité, l'orientation de la normale à cet élément de surface a aussi une importance : c'est grâce à cette prise en compte que BRETON retrouve l'influence de la distribution des longueurs de chemins rectilignes. Toutefois la résolution théorique du problème se heurte à de très grandes difficultés dans le cas de milieux de porosité moyenne. C'est pourquoi, renonçant dans ce cas à un traitement théorique, et s'appuyant en particulier sur ses propres résultats expérimentaux, BRETON propose alors une relation strictement linéaire entre K^* et α pour toute valeur de α .

433 - RESULTATS EXPERIMENTAUX - DISCUSSION

Les courbes K vs α (fig. 3) ont été obtenues en faisant varier

la pression moyenne à l'intérieur du milieu poreux dans les limites que notre installation nous permettait d'atteindre.

La première constatation est que ces courbes présentent toutes une tangente à l'origine négative et donc un minimum.

D'autre part lorsqu'on reporte l'ensemble des points expérimentaux dans le plan K^* vs α on constate (fig. 4) qu'ils se placent relativement bien sur une courbe unique correspondant à l'équation (38) si l'on pose :

$$h_K = 4,25 \quad \beta = 0,4$$

Le plus grand écart entre les points expérimentaux et la courbe est de l'ordre de 10 %, valeur proche de l'incertitude expérimentale.

Ces résultats ne sont pas en contradiction avec ceux de BRETON. Celui-ci a particulièrement insisté sur l'influence de la distribution des longueurs de segments rectilignes à l'intérieur du milieu poreux : cette distribution conditionne la valeur de K_0 et la forme de la courbe K^* vs α .

En effet, l'équation (38) est modifiée si au lieu d'utiliser la valeur de K_0 proposée par DERIAGIN, on introduit celle préconisée par J.R. BRETON [4]. On constate qu'alors la courbe représentative admettrait une pente à l'origine positive et ne présenterait donc plus de minimum.

Jusqu'ici nous avons comparé nos résultats expérimentaux à l'équation (38) établie par J.P. BRETON. Nous pouvons voir en annexe que pour l'écoulement à travers des capillaires SCOTT et DULLIEN [14] ont établi l'équation :

$$K = [1 - F(\alpha)] K_{visq} + F(\alpha) K_0 \quad (42)$$

$$\text{soit} \quad K^* = F(\alpha) + [1 - F(\alpha)] \frac{K_{visq}}{K_0} \quad (43)$$

$F(\alpha)$ est la fraction des molécules qui ne subissent pas de chocs intermoléculaires entre deux chocs contre la paroi : on suppose donc que ces molécules s'écoulent avec un coefficient de diffusion K_0 quelque soit le régime réel d'écoulement.

Dans le cas d'un capillaire long

$$F(\alpha) \simeq \exp [-sh^{-1}(\alpha)] \simeq \frac{1}{1+\alpha} \quad (44)$$

Adopter cette expression pour un milieu poreux revient donc implicitement à adopter le modèle du faisceau de capillaires.

Le rapport K_{visq}/K_0 peut être déduit* de l'équation (38) :

(*) Le calcul de K/K_0 a été fait en utilisant l'expression de K_0 établie par DERIAGIN.

$$\frac{K_{visq}}{K_0} = \frac{13}{192h_K} \frac{\pi\alpha}{\pi} + \frac{13\pi A_0}{72} = \frac{13}{192h_K} \frac{\pi\alpha}{\pi} + \frac{13}{9} \beta + \frac{13\pi}{72} \frac{13}{24.0,594.h_K} \quad (45)$$

On constate que cette expression ne diffère que par le troisième terme (petit devant le second) de celle que l'on peut obtenir à partir de l'équation de KOZENY modifiée :

$$\frac{K_{visq}}{K_0} = \frac{13}{192h_K} \frac{\pi\alpha}{\pi} + \frac{13}{9} \beta \quad (46)$$

La différence entre les équations (45) et (46) ne sera sensible qu'en régime intermédiaire et il est donc souhaitable d'employer de préférence (45) puisque l'équation de KOZENY ignore le régime intermédiaire.

Nous constatons alors que le système d'équations (43), (44), (45) est très proche de l'équation (38) : l'écart le plus grand est de 8 % environ, (voir figure 4).

La pente à l'origine est négative et la courbe présente un minimum. La pente devient positive et le minimum disparaît, si on utilise l'expression de K_0 proposée par BRETON au lieu de celle de DERIAGIN.

En définitive nous voyons que l'existence d'un minimum dépend de la valeur de K_0 et donc comme l'a montré BRETON, de la fonction de distribution des segments rectilignes. Il n'est donc pas étonnant que les résultats expérimentaux soient d'apparence contradictoire et qu'on aille de la variation linéaire [4,14,15,16] au minimum nettement marqué comme dans notre cas en passant par un aplatissement ou un faible minimum [17 à 27] selon la nature du milieu poreux étudié.

Dans le cadre de cette étude axée sur les propriétés des mélanges binaires, nous retiendrons de nos résultats :

- le comportement analogue de tous les empilements étudiés qu'il s'agisse de corps purs ou de mélanges binaires.
- le fait que la porosité et le diamètre hydraulique donc la porosité et la surface spécifique suffisent à caractériser ce comportement, la tortuosité jouant dans le cas de ces empilements un rôle beaucoup moins important qu'on aurait pu le penser a priori.

Nous pouvons donc grâce aux résultats exposés dans les chapitres antérieurs déterminer la diffusivité de KNUDSEN d'un mélange binaire en fonction de sa composition.

Lorsqu'on ajoute des grosses sphères dans un lit de petites sphères, la perméabilité de KNUDSEN diminue de la même façon que diminuait la perméabilité de DARCY.

Rigoureusement, en introduisant dans l'équation (13) l'expression obtenue dans le chapitre I pour la porosité, nous obtenons l'expression de la perméabilité en fonction du titre volumique x :

$$K = \frac{12}{13} \frac{\left[\left(\frac{1}{1-\epsilon_0} - 1 - 0,9 \frac{a_2}{a_1} \right) y + 0,9 \frac{a_2}{a_1} \right]^2 \bar{v}}{\left[\left(\frac{1}{1-\epsilon_0} - 1 - 0,9 \frac{a_2}{a_1} \right) y + 0,9 \frac{a_2}{a_1} \right] (a_1 - a_2) y + a_2} \quad (47)$$

soit :

$$\left(\frac{dK}{dy} \right)_{y=1} = \frac{12}{13} \bar{v} \frac{\epsilon_0}{s_1} \left\{ \epsilon_0 - \frac{a_2}{a_1} \left[0,9 (2-\epsilon_0) - \frac{\epsilon_0}{1-\epsilon_0} \right] \right\} \quad (48)$$

$$\left(\frac{dK}{dy} \right)_{y=1} \geq 0 \quad \text{tant que} \quad \frac{a_2}{a_1} \leq \frac{\epsilon_0}{0,9(2-\epsilon_0) - \frac{\epsilon_0}{1-\epsilon_0}}$$

$$\text{Pour } \epsilon_0 = 0,36, \left(\frac{dK}{dy} \right)_{y=1} \geq 0 \text{ pour } \frac{d_1}{d_2} = \frac{a_2}{a_1} \leq 0,4.$$

La figure 5 montre le bon accord entre les équations (47) et (48) et nos résultats expérimentaux.

Nous pouvons donc conclure que pour un mélange binaire de grains sphériques la seule connaissance de la composition du mélange permet de déduire sa perméabilité aussi bien en régime moléculaire ou intermédiaire qu'en régime laminaire.

NOMENCLATURE

a_g	surface spécifique des grains composant le milieu poreux	$[L^{-1}]$
B_o	perméabilité du milieu poreux	$[L^2]$
D	coefficient de diffusion défini par l'équation 3	$[L^2 T^{-1}]$
d_e	diamètre hydraulique ou équivalent	
$d_e = \frac{4\epsilon}{a_g(1-\epsilon)} = \frac{2}{3} \frac{\epsilon d_g}{1-\epsilon}$		$[L]$
d_g	diamètre d'un grain sphérique $d_g = 6/a_g$	$[L]$
h_K	constante de KOZENY	$[-]$
$K = - \frac{\psi}{\text{grad } p}$	diffusivité de travail mécanique	$[L^2 T^{-1}]$
K_o	valeur de K en régime moléculaire	$[L^2 T^{-1}]$
$K^* = K/K_o$		$[-]$
p_1, p_2	pressions aux extrémités du milieu poreux	$[ML^{-1} T^{-2}]$
$\bar{p} = \frac{p_1 + p_2}{2}$	pression moyenne	$[ML^{-1} T^{-2}]$
Q	débit volumique	$[L^3 T^{-1}]$
$u = \frac{Q}{\Omega}$	vitesse linéaire	$[LT^{-1}]$
v	vitesse d'agitation moléculaire	
$\bar{v}$	vitesse moyenne d'agitation moléculaire $\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$	$[LT^{-1}]$
y	titre volumique en petites sphères	$[-]$
Z	épaisseur du lit poreux	$[L]$
Z_p	longueur moyenne des filets de fluide dans le milieu poreux	$[L]$
$\alpha = \frac{d_e}{\lambda_g}$		$[-]$
ϵ	porosité	$[-]$
$\phi = u p$	flux	$[M.T^{-3}]$
η	viscosité	$[M.L^{-1} T^{-1}]$
λ_g	libre parcours moyen de MAXWELL	$[L]$
λ	longueur d'un chemin rectiligne à travers l'empilement de sphères	$[L]$
$\bar{\lambda}$	valeur moyenne de λ	$[L]$
Ω	Aire de la section droite de la colonne contenant un milieu poreux	$[L^2]$

BIBLIOGRAPHIE

- 1 CARMAN P.C. - L'écoulement des Fluides à travers les milieux poreux
P.U.F. Paris 1961
- 2 DERIAGINE B.V. - Dokl. Akad. Nauk. SSSR 1946, 53, 627
Trad. française C.E.A. n° R 958
- 3 DERIAGINE B.V. et BAKANOV S.P. - Doklady (Physic Section) 1957, 2, 326
- 4 BRETON J.P. - Sur le Transport des gaz à travers les milieux poreux
Document C.E.A. R 3553 1969
- 5 CLAUSING P. - Physica 1929, 9, 65
- 6 GIDDINGS - Dynamics of chromatography (Part 1 Principles and Theory)
- 7 BRETON J.P. - Rapport C.E.A. n° 2180, 1962
- 8 BRETON J.P. et MASSIGNON D. - J. Chim. Phys. 1963 p. 294
- 9 MASON, MALINAUSKAS et EVANS - J. Chem. Phys. 1967, 46, 8, p. 3199
- 10 BAKANOV S.P. - J. Tech. Phys. USSR 1957, 2, 3, p. 1503
- 11 EPSTEIN - Physical Review 1924, 23, 710
- 12 BRINKMAN H.C. - Appl. Sci. Res., Hague 1947, 1A, 27
- 13 BRINKMAN H.C. - Appl. Sci. Res., Hague 1948, 1A, 81
- 14 SCOTT D.S. et DULLIEN F.A.L. - A.I.Ch.E.J. 1962, 8, 293
- 15 PRESENT R.D. et DE BETHUNE A.J. - Phys. Rev. 1949, 75, 1050
- 16 WEBER S. - A.E.R.E. Trans. 946, 1963
- 17 MAIDANIK G. et MONROE A.G. - Progress. Int. Congr. Refrigeration 1959, p.11
- 18 GROVE D.M. et FORD M.G. - Nature, 1958, 182, 999
- 19 ASH R. et GROVE D.M. - Trans. Far. Soc. 1960, 56, 1357
- 20 BERMAN et LUND - Peaceful use of Atomic Energy Proceedings of the
2nd Int. Conf. Genève 1958, 4, 359

- 21 BERMAN et LUND - Peaceful use of Atomic Energy Proceedings of the 2nd
Int. Conf. Genève 1962, 8, 1, 113
- 22 VOLLMER W. von - Chem. Ing. Techn. 1954, 26, 2, 90
- 23 HIRSCH E.H. - J. Appl. Phys. 1961, 32, 977
- 24 O'NEILL J.S., KEY A.W. et LIVEY D.F. - J. Nucl. Mat. 1961, 3, 125
- 25 HARPER J.C. - A.I.Ch.E.J. 1962, 8, 3, 298
- 26 DERIAGIN B.V., TALAEV M.V. et ZAJAVAEVA N.N. - Dokl. Akad. Nauk. SSSR
1962, 147, 4
- 27 IZRAILEVICH I.S. et NOVIKOV S.N. - Soviet Phys. Dokl. 1966, 10, 10, 959

CONCLUSION

L'étude des propriétés des mélanges binaires de particules (porosité coordinance, perméabilité en régime laminaire ou moléculaire) nous a conduit à proposer un modèle permettant de prévoir ces propriétés à partir de celles des composants du mélange.

Nous avons montré comment intervient la forme géométrique de ces composants et nous avons fait apparaître la différence existant entre les mélanges de grains sphériques où la porosité et la perméabilité présentent un minimum pour une certaine composition et les mélanges formés de grains sphériques et de corps à symétrie non sphérique tels que fibres ou écailles pour lesquels on observe au contraire une variation monotone de la porosité et de la perméabilité.

Ces résultats présentent un intérêt non pas tellement pour prévoir les propriétés d'un matériau existant car dans ce cas la méthode expérimentale se révélerait sans doute plus efficace mais surtout pour orienter la mise au point de milieux poreux synthétiques répondant à certains critères fixés au préalable.

C'est en ce sens que la méthode et le mode de raisonnement adoptés seront susceptibles de développements ultérieurs en fonction d'applications prévisibles : entre une description fine et très complexe des empilements de grains et une méthode statistique nous pensons qu'il y a place pour le modèle simple proposé ici à condition d'accepter les limitations qui sont la contre partie de ce souci de simplicité.

FIGURES p. 1

ANNEXES p. 33

FIGURES

CHAPITRE 1	1
CHAPITRE 2	14
CHAPITRE 3	21
CHAPITRE 4	29

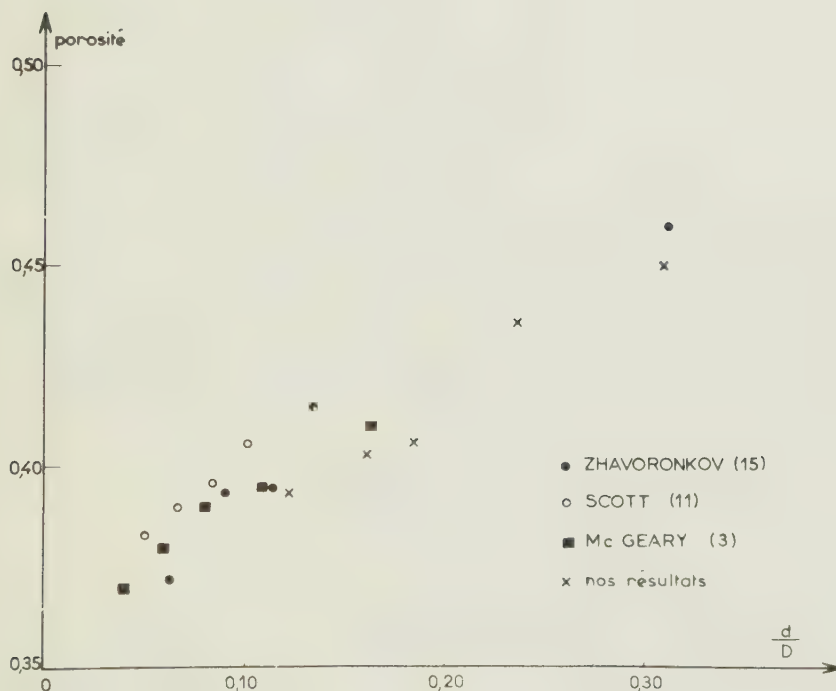


Fig. 1 : Variation, en fonction du rapport d/D , de la porosité globale d'un empilement de sphères de diamètre d contenues dans un récipient cylindrique de diamètre D .

Fig. 2 : Courbe différentielle

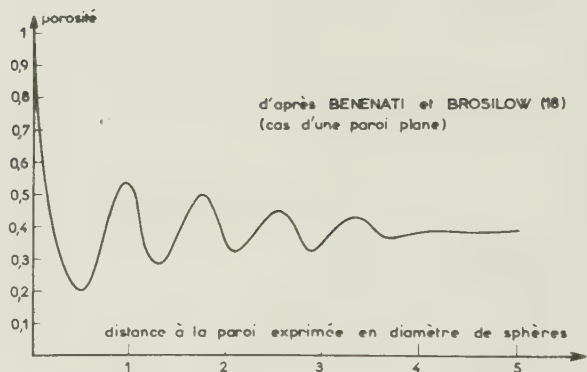


Fig. 3 : Courbe intégrale.

Résultats de MAKOTO K.
et Coll. (6).

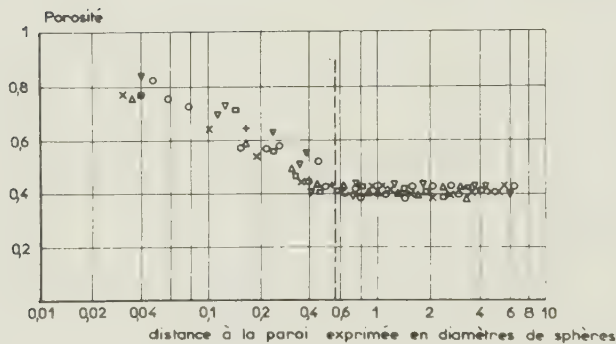
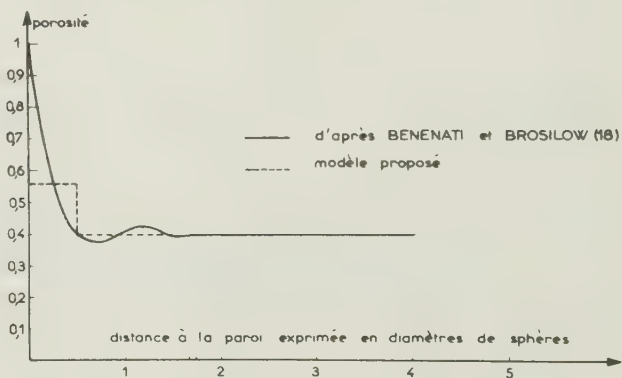


Fig. 4 : Courbes intégrales



EFFET PROVOQUE PAR UNE PAROI PLANE SUR LA POROSITE
LOCALE D'UN EMPILEMENT DE SPHERES IDENTIQUES

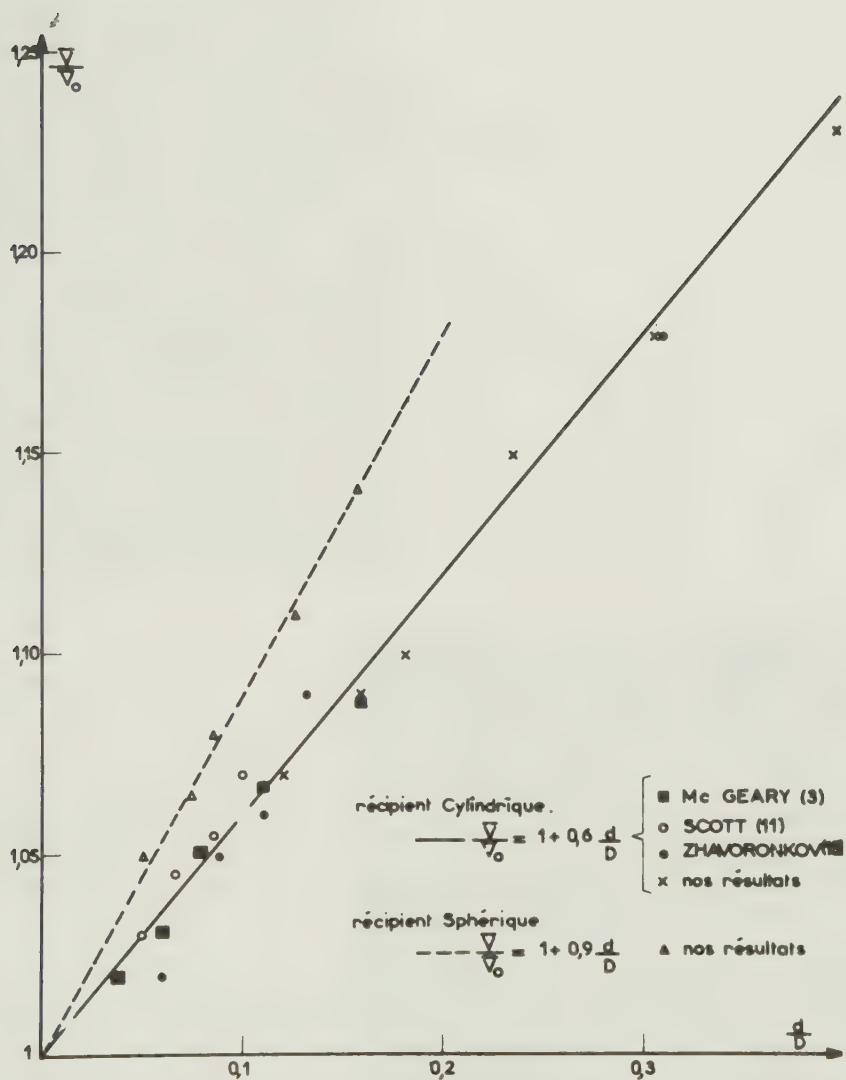


Fig. 6 : Variation du coefficient de perturbation par la paroi en fonction du diamètre du réceptient.

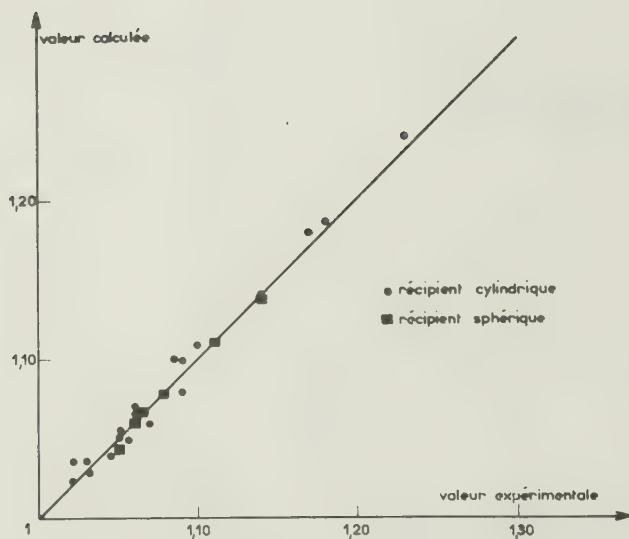


Fig. 7 : Coefficient de perturbation

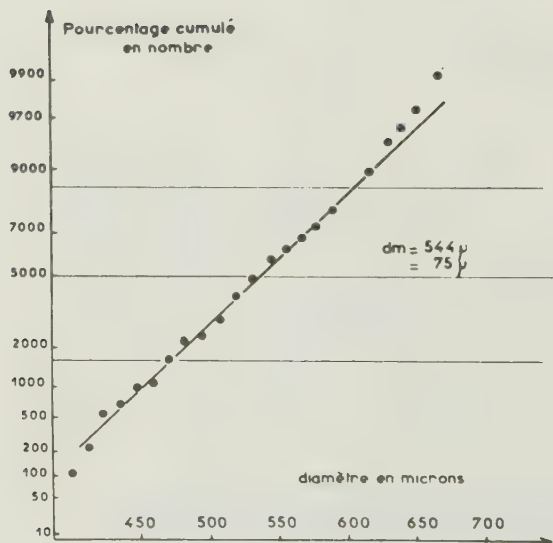


Fig. 8 : Exemple de courbe granulométrique



Appareil destiné à éliminer les grains non sphériques.

Résultats de cette opération.

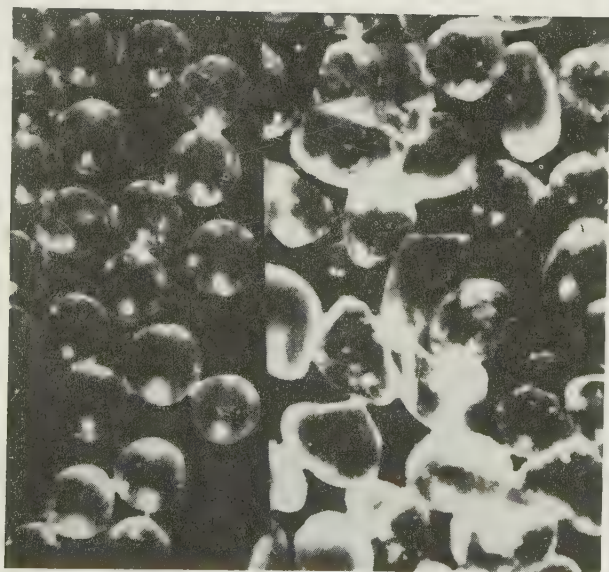


Fig. 9

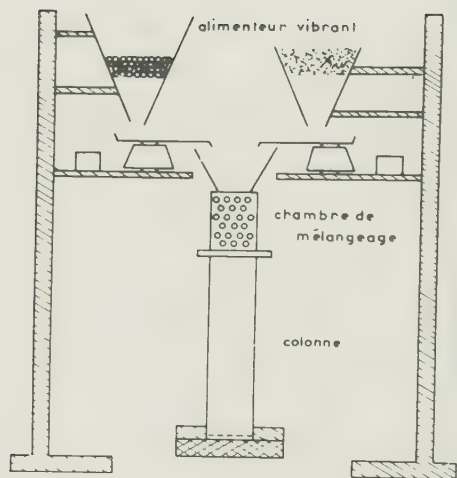
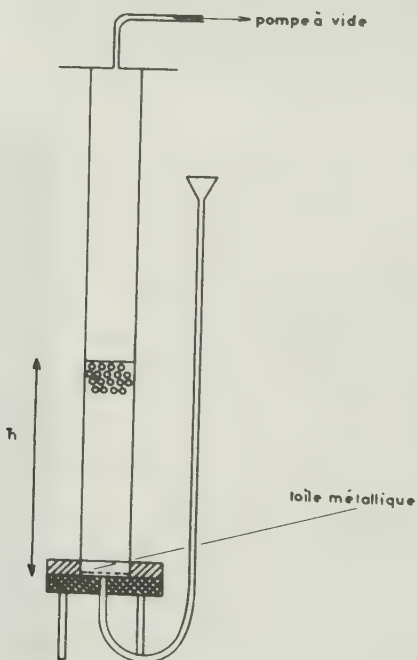


Fig. 10 : Système de remplissage de la colonne.

Fig. 11 : Mesure de la porosité.



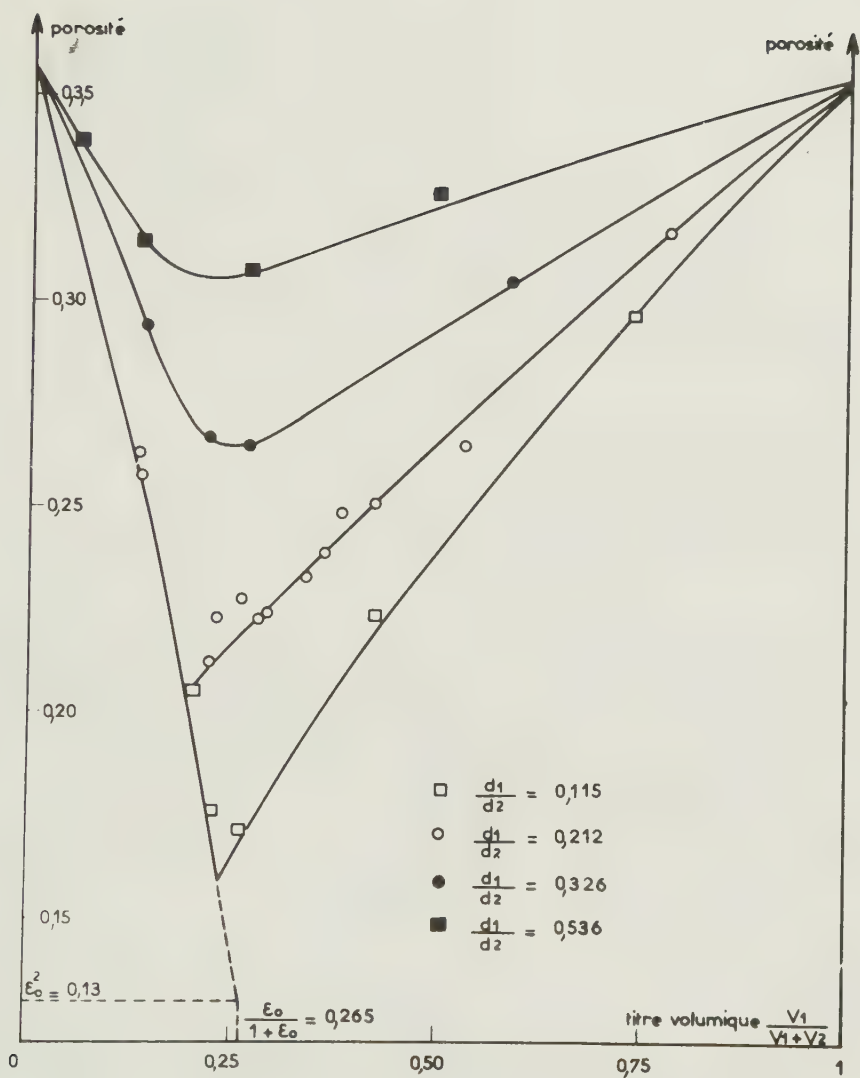


Fig. 12 : Mélange binaire de sphères. Porosité en fonction du titre volumique en petites sphères (nos résultats).

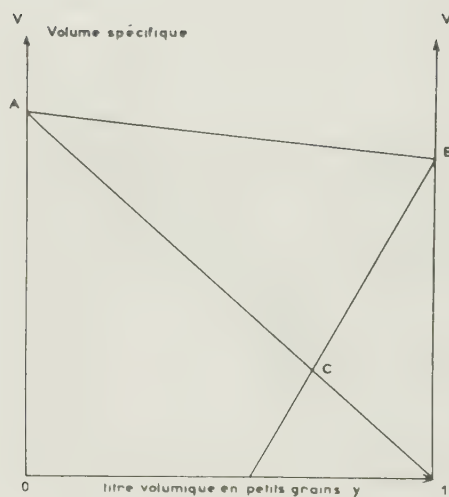


Fig. 13 : Variation du volume spécifique d'un mélange binaire de sphères en fonction du titre volumique du mélange.

D'après FURNAS (30) et WESTMAN (28).

Fig. 14 : Variation de la porosité d'un mélange binaire de sphères en fonction de sa composition pour différentes valeurs du rapport des diamètres.

D'après SCHMIDT (37).

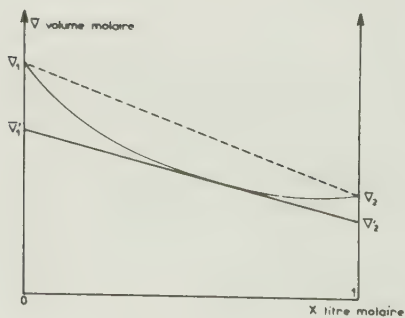
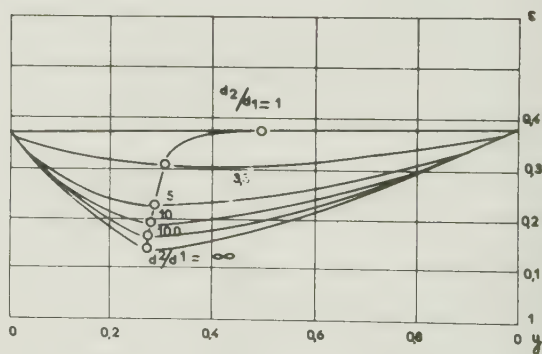


Fig. 15 : Détermination des volumes molaires partiels dans une solution binaire.

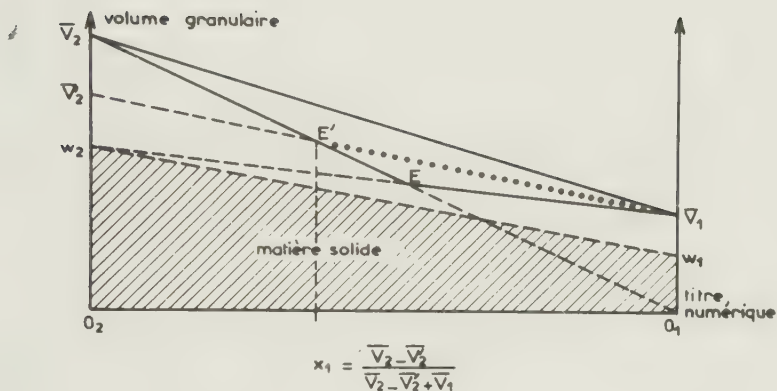


Fig. 16 : Variation du volume "granulaire" en fonction du titre "numérique" dans le cas d'un mélange binaire de grains sphériques.

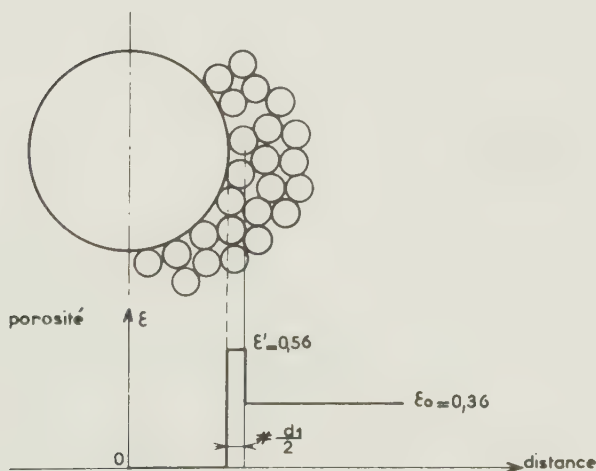


Fig. 17 : Modèle proposé pour la variation locale de porosité dans un mélange binaire de grains sphériques.

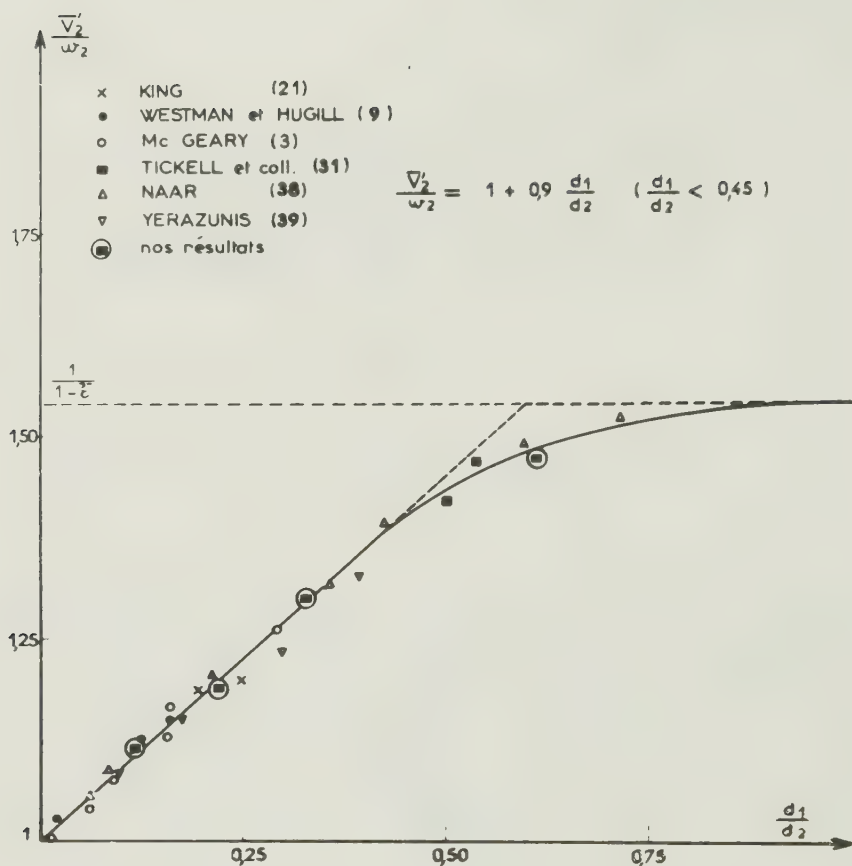


Fig. 18 : Mélange binaire de grains sphériques. Variation du coefficient d'encombrement des gros grains en fonction du rapport des diamètres.

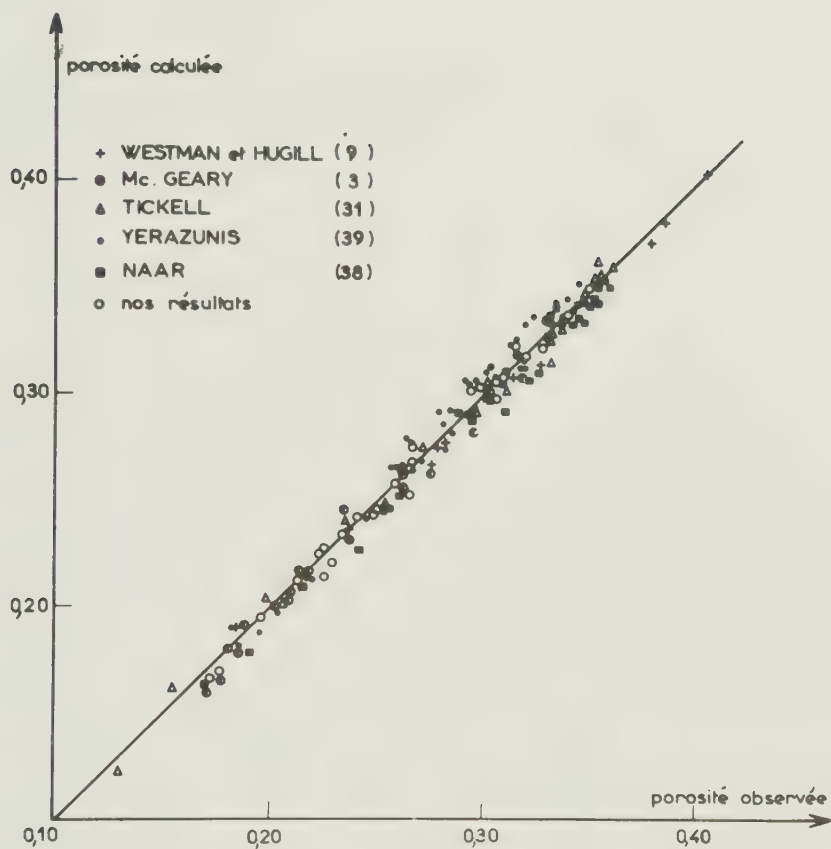


Fig. 19 : Comparaison de 160 résultats expérimentaux avec les équations (31) et (32).

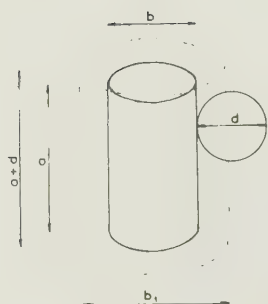


Fig. 20 : Zone perturbée créée par un corps cylindrique dans un lit de sphères.

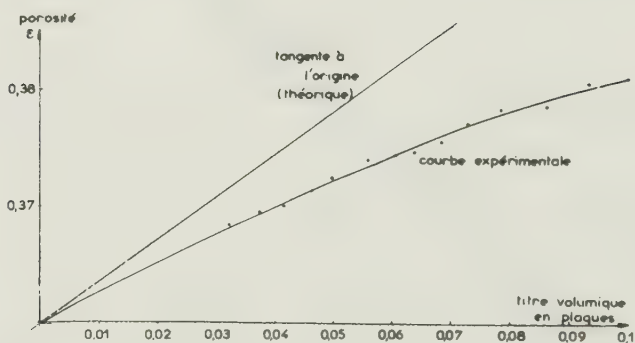


Fig. 21 : Mélange de sphères et de plaques : variation de la porosité en fonction du titre volumique en plaques.

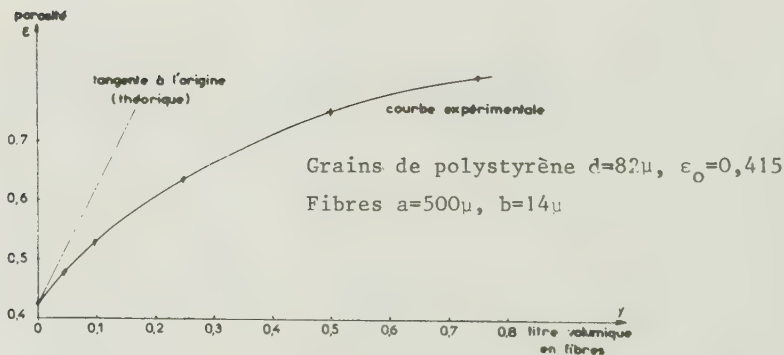


Fig. 22 : Mélange de grains sphériques de polystyrène et de fibres.

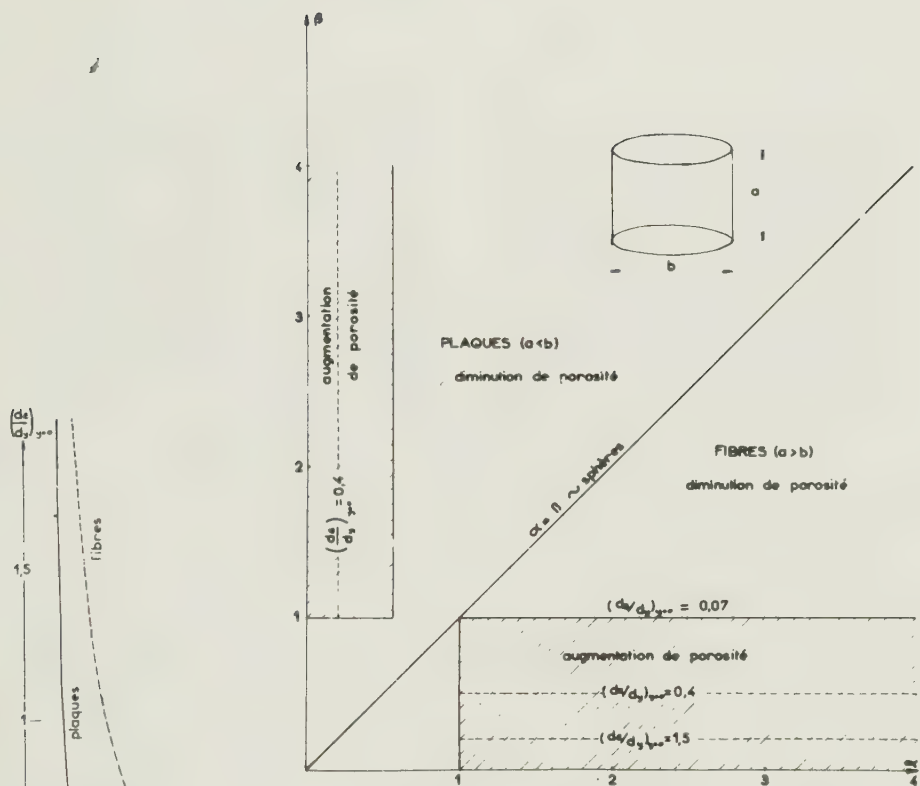


Fig. 23 : Variation initiale de la porosité d'un lit de sphères en fonction de la dimension réduite des corps étrangers introduits
 α : épaisseur de la plaque/diamètre de la sphère
 β : diamètre de la fibre/diamètre du cylindre

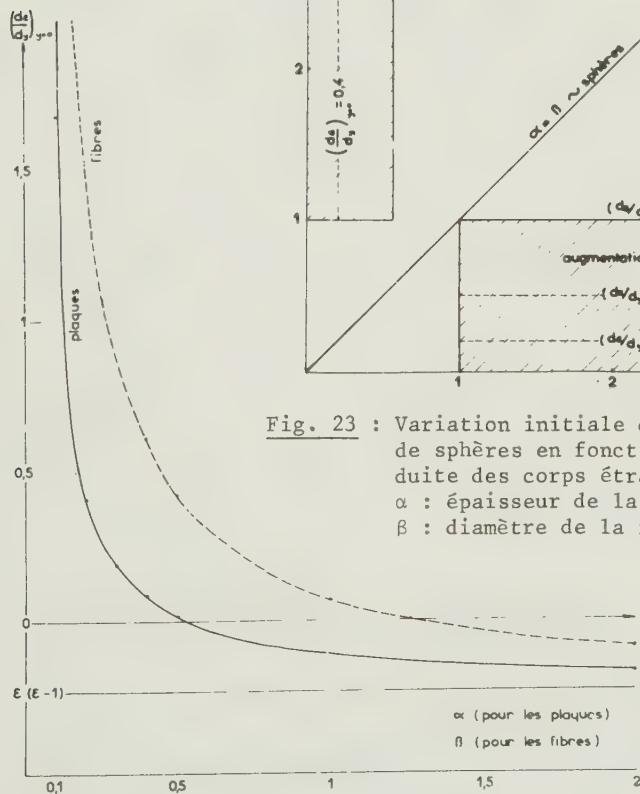


Fig. 24 : Diagramme récapitulatif des valeurs de α et β pour lesquelles on observera une augmentation de porosité.

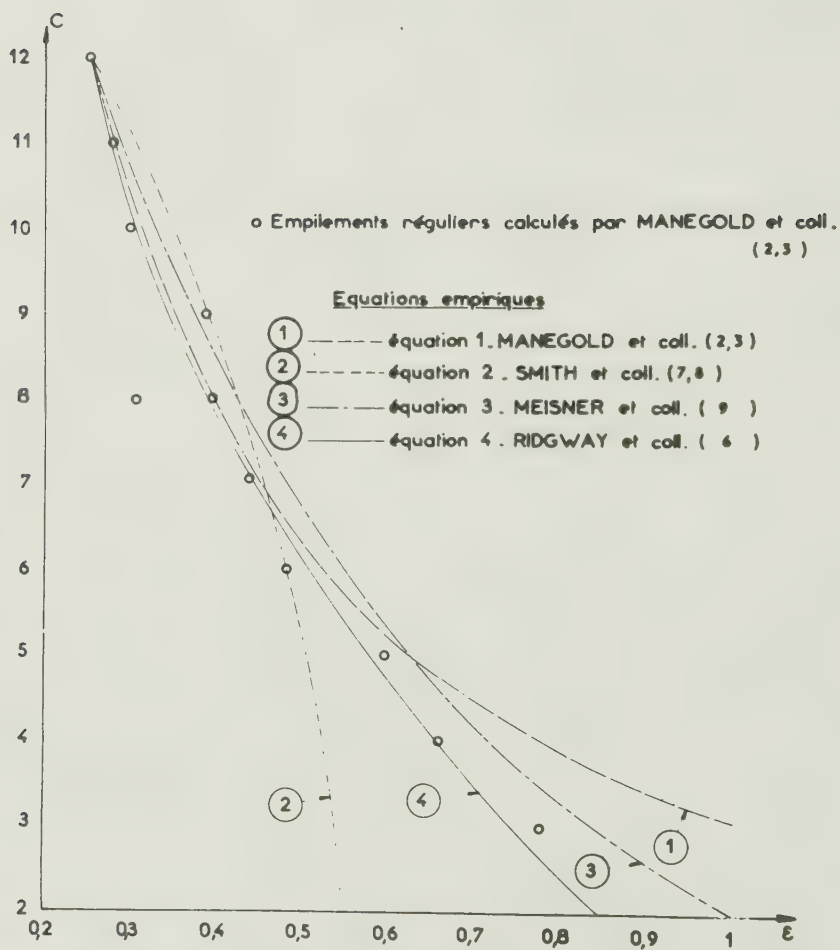
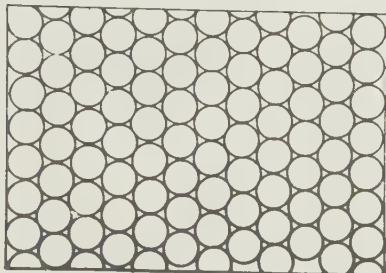


Fig. 1 : Variation de la coordonnée de contact avec la porosité dans les empilements de sphères.

$d_A \quad d_R$

$$0 = 1$$


$$d_A = d\sqrt{3}$$

$$0_r = 0$$

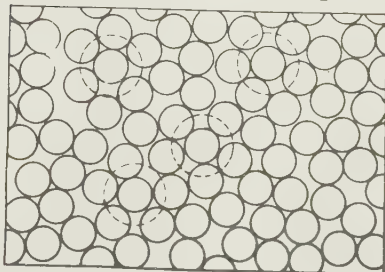


Fig. 2 : Degré d'ordre dans un pavage régulier et un pavage désordonné.

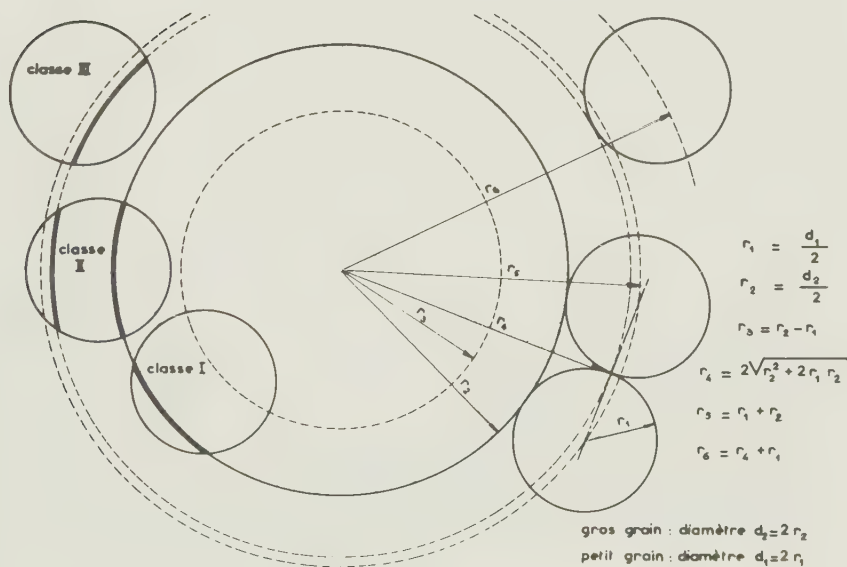


Fig. 3 : Zone perturbée créée par un obstacle sphérique de diamètre d_2 dans un lit de sphères de diamètre d_1 .

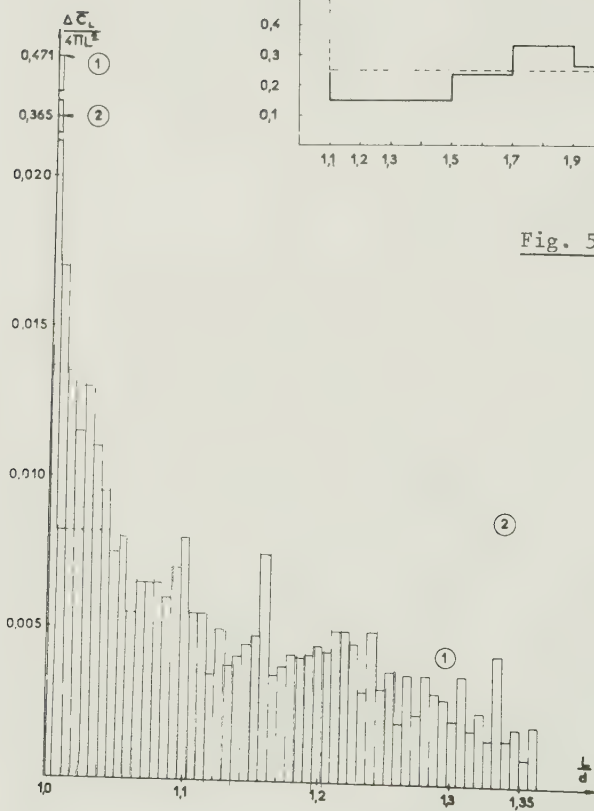


Fig. 4

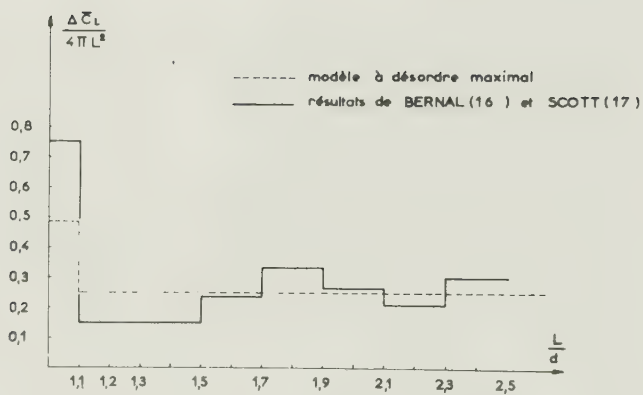


Fig. 5

DISTRIBUTION RADIALE AUTOUR D'UNE SPHERE DANS UN EMPILEMENT
DESORDONNE

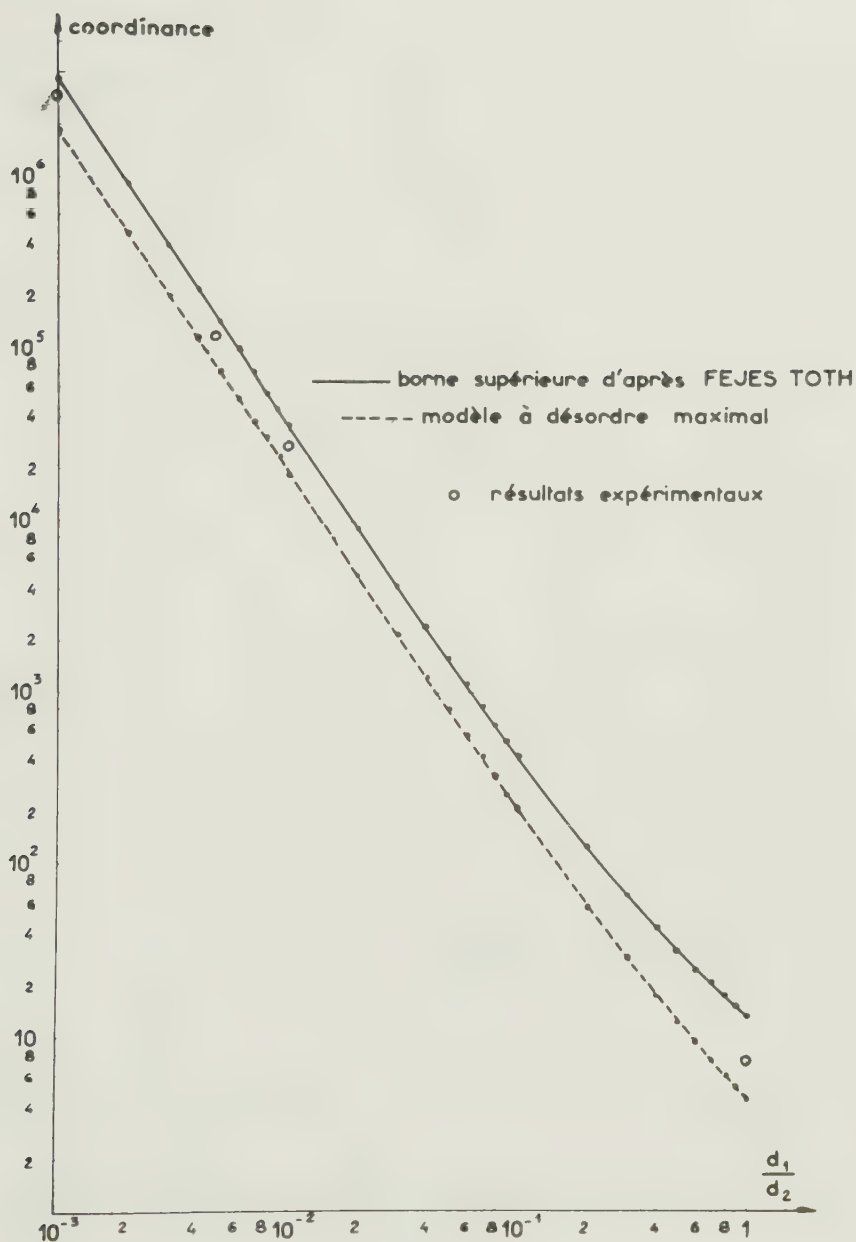


Fig. 6 : Variation de la coordinance de contact en fonction du rapport des diamètres dans un mélange binaire de sphères.

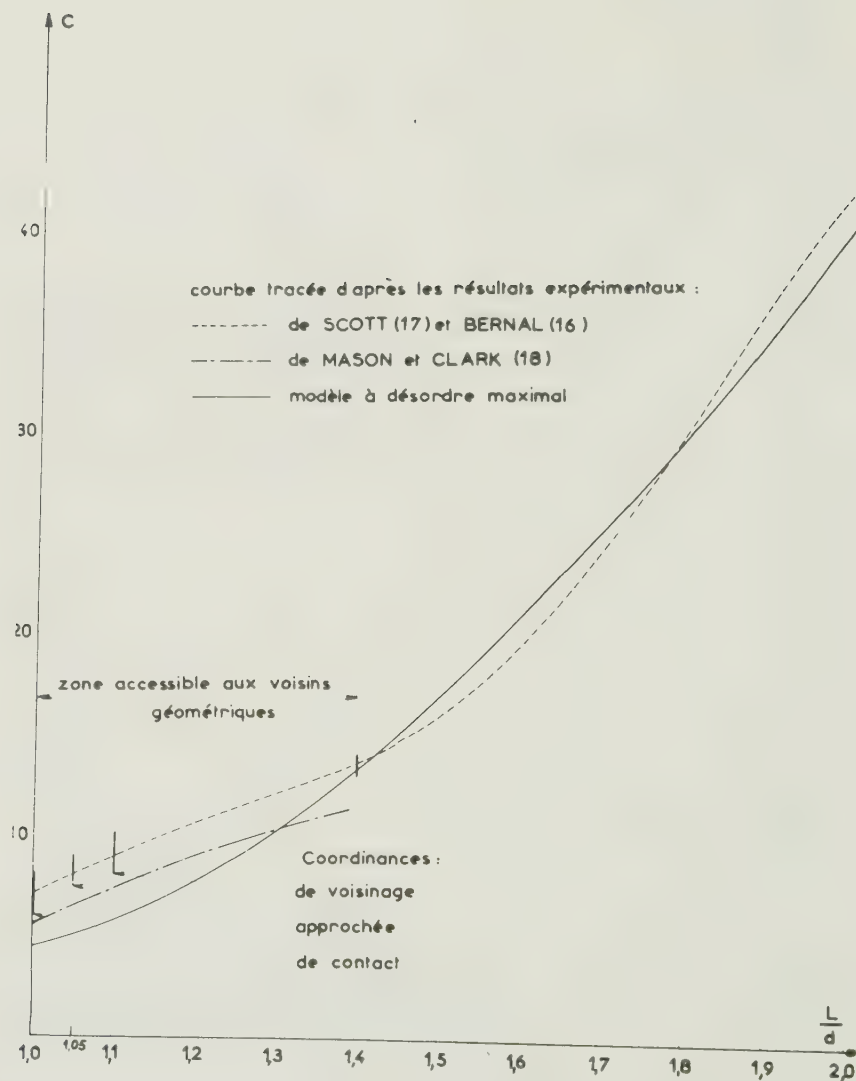
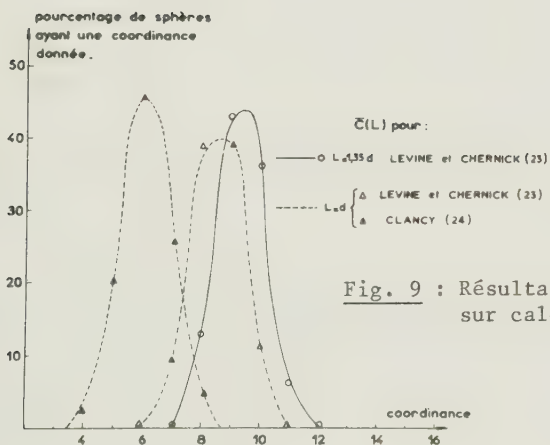
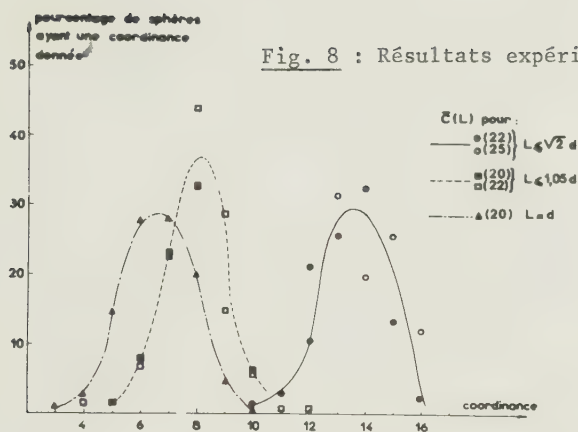


Fig. 7 : Variation de la coordonnée intégrale avec la distance au centre d'une sphère.



DISTRIBUTION DE LA COORDONANCE DANS UN EMPILEMENT
DESORDONNE DE SPHERES MONODIMENSIONNELLES

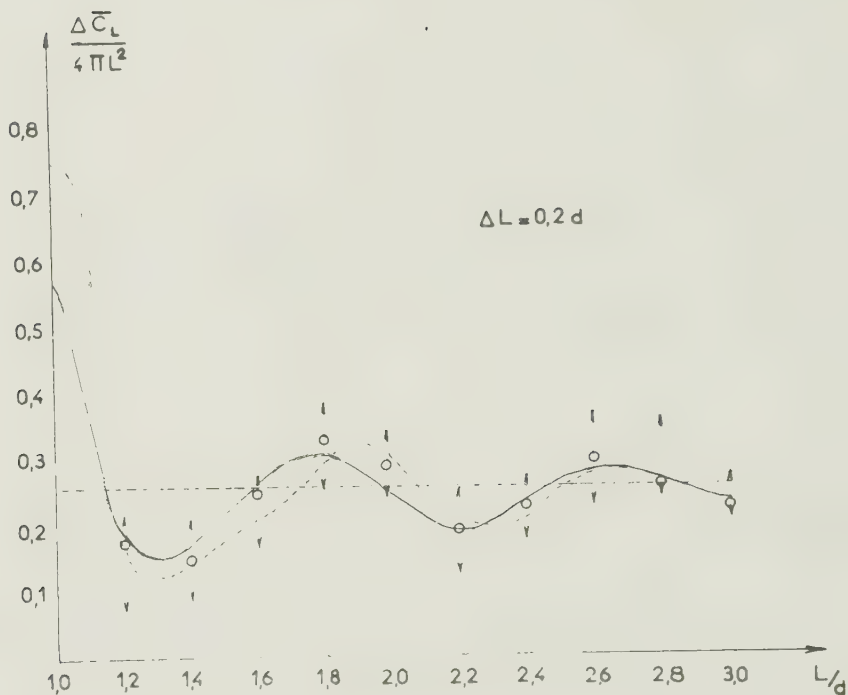


Fig. 10 : Comparaison entre la densité des centres dans un empilement de sphères et dans un liquide simple (argon liquide)

D'après BERNAL (22).

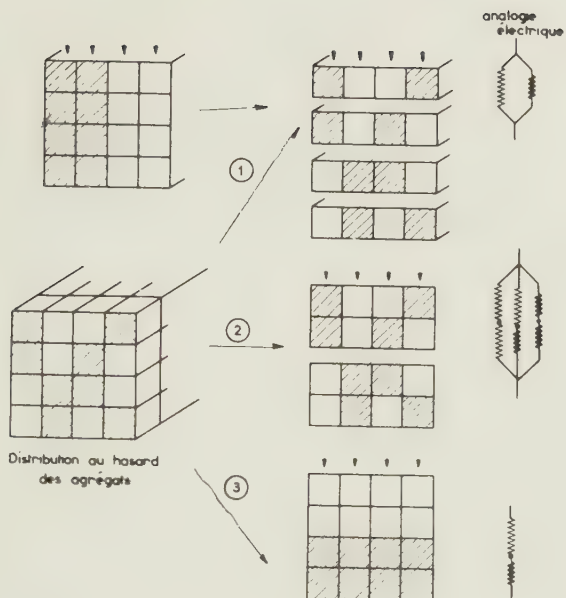


Fig. 1 : Modèles

1 - Interconnexion de la phase fluide entre chaque couche

$$B = B_1 Y + B_2 (1-Y)$$

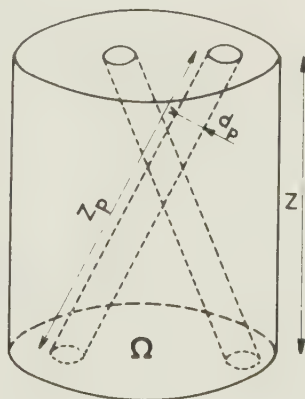
2 - Interconnexion de la phase fluide toute les deux couches

$$B = Y^2 B_1 + 4Y (1-Y) \frac{B_1 B_2}{B_1 + B_2} + (1-Y)^2 B_2$$

3 - Pas d'interconnexion de la phase fluide

$$\frac{1}{B} = \frac{Y}{B_1} + \frac{1-Y}{B_2}$$

Fig. 2 : Modèle de KOZENY.



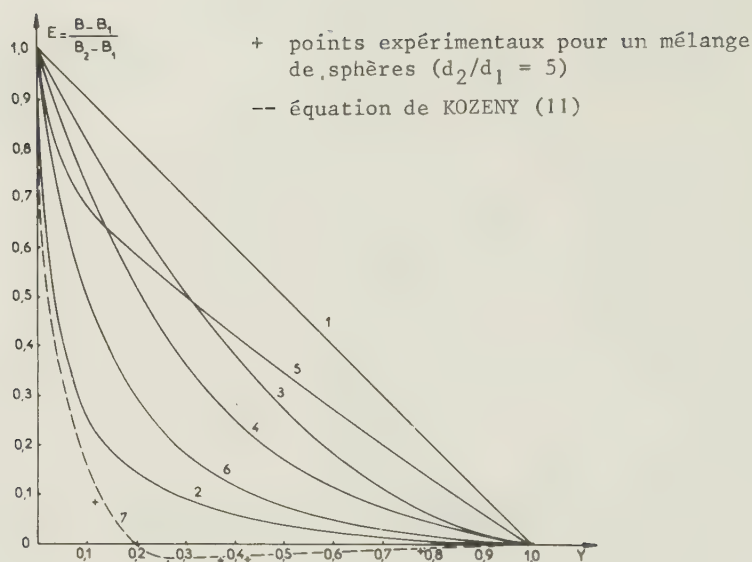


Fig. 3 : Perméabilité de mélanges binaires de sphères. Variation de la grandeur d'écart d'après les différents modèles ($B_2/B_1 = 25$).

$$1 - B = Y B_1 + (1-Y) B_2$$

$$2 - \frac{1}{B} = \frac{Y}{B_1} + \frac{1-Y}{B_2}$$

$$3 - B = Y^2 B_1 + 4Y(1-Y) \frac{B_1 B_2}{B_1 + B_2} + (1-Y)^2 B_2$$

$$4 - \log B = Y \log B_1 + (1-Y) \log B_2$$

$$5 - \text{règle de MATHERON : } B = B_2 + \frac{2}{3} [B_1 - B_2]$$

$$6 - B = \frac{1}{\frac{Y^2}{B_1} + \frac{2Y(1-Y)}{\sqrt{B_1 B_2}} + \frac{(1-Y)^2}{B_2}}$$

$$7 - B = \frac{1}{h_K} \frac{\left[\left(\frac{1}{1-\varepsilon_0} - 1 - 0,9 \frac{a_2}{a_1} \right) y + 0,9 \frac{a_2}{a_1} \right]^3}{\left[\left(\frac{1}{1-\varepsilon_0} - 1 - 0,9 \frac{a_2}{a_1} \right) y + 0,9 \frac{a_2}{a_1} + 1 \right] [(a_1 - a_2)y + a_2]^2}$$

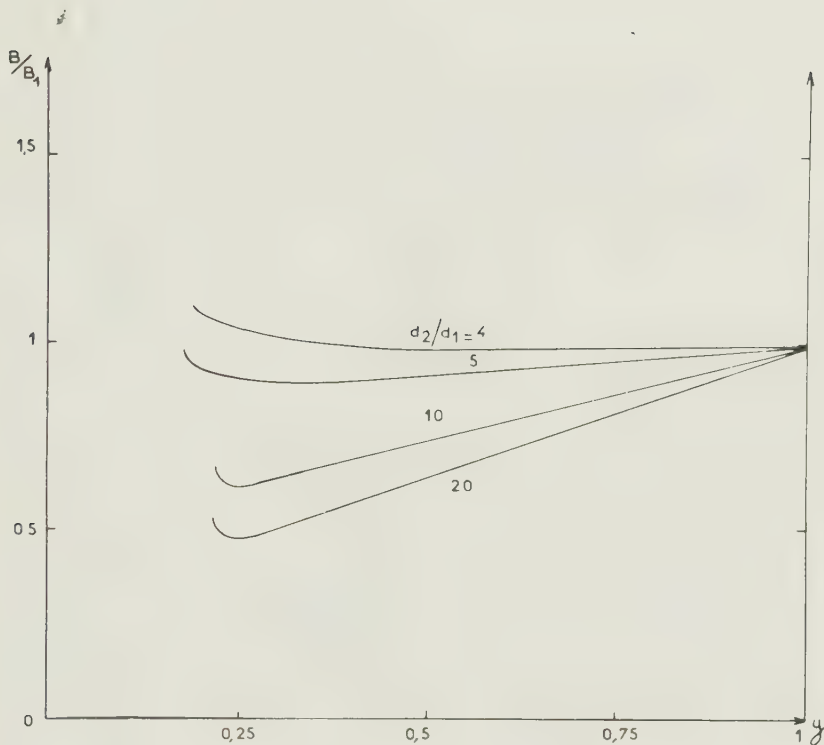


Fig. 4 : Variation de la perméabilité d'un mélange binaire de sphères en fonction de sa composition et du rapport des diamètres.

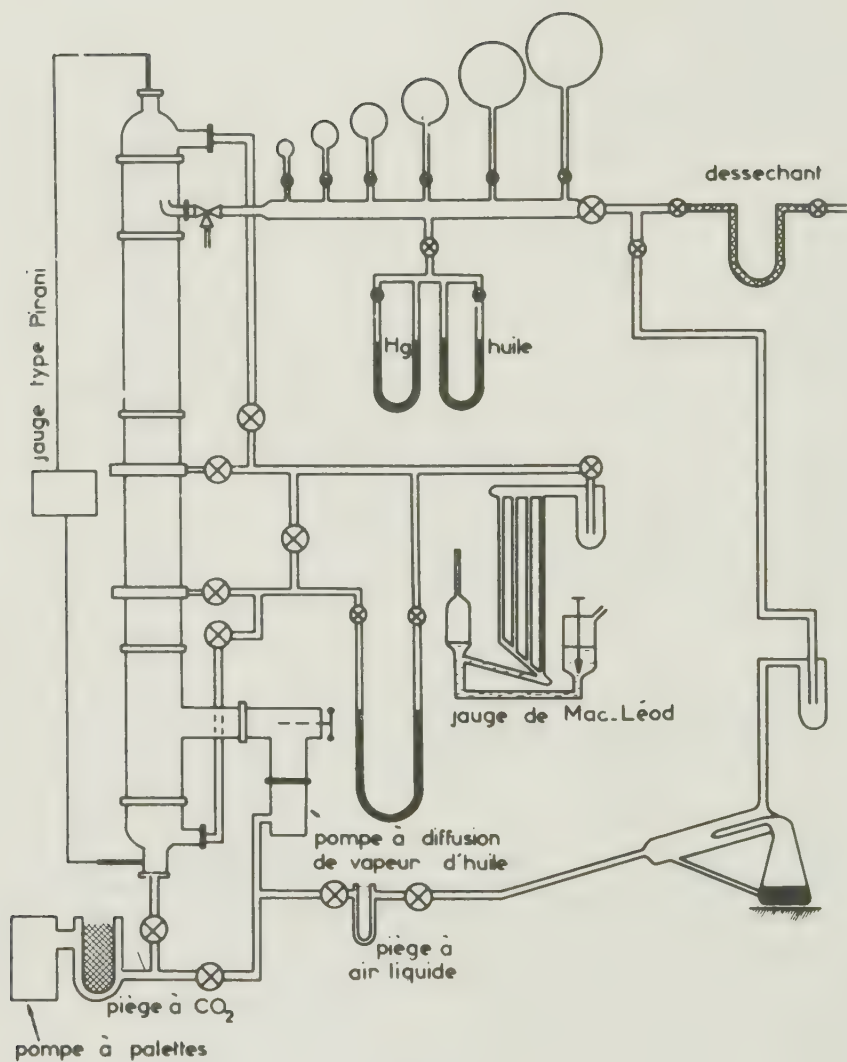


Fig. 5 : Perméamètre à air.

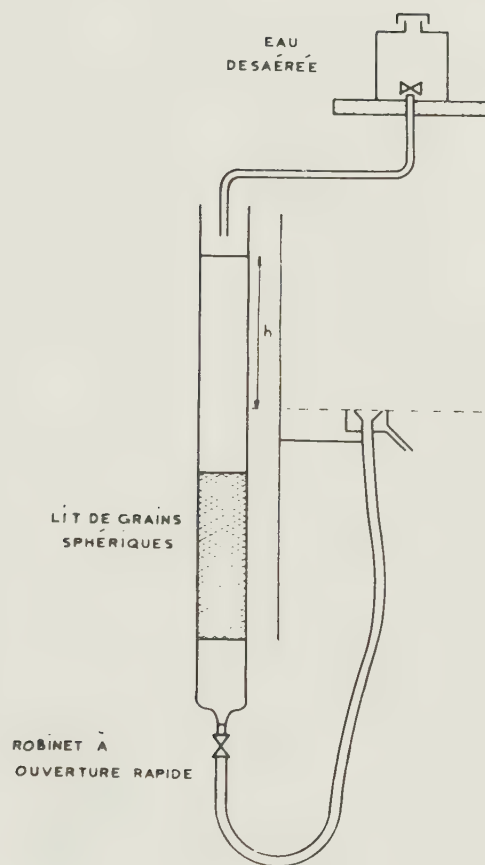


Fig. 6 : Perméamètre à eau.

Fig. 7 : Perméamètre à l'eau

$$d_1 = 0,0383 \text{ cm}$$

$$d_2 = 0,25 \text{ cm}$$

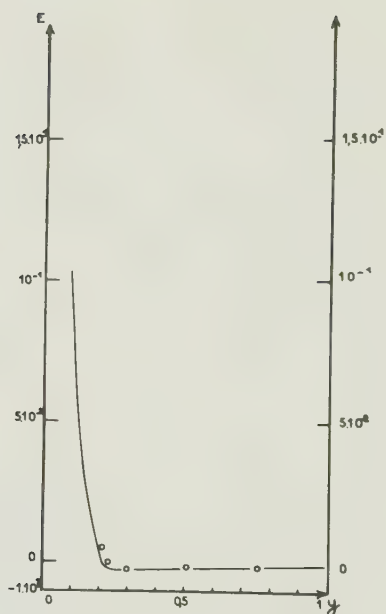
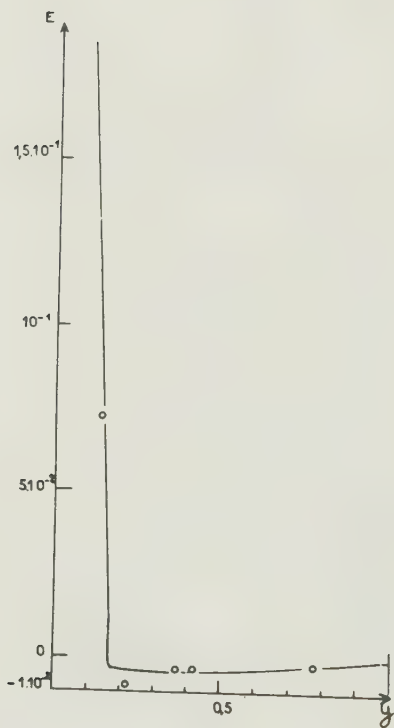


Fig. 8 : Perméamètre à l'air

$$d_1 = 0,101 \text{ cm}$$

$$d_2 = 0,475 \text{ cm}$$

PERMEABILITE DE MELANGES BINAIRES DE SPHERES EN
REGIME LAMINAIRE

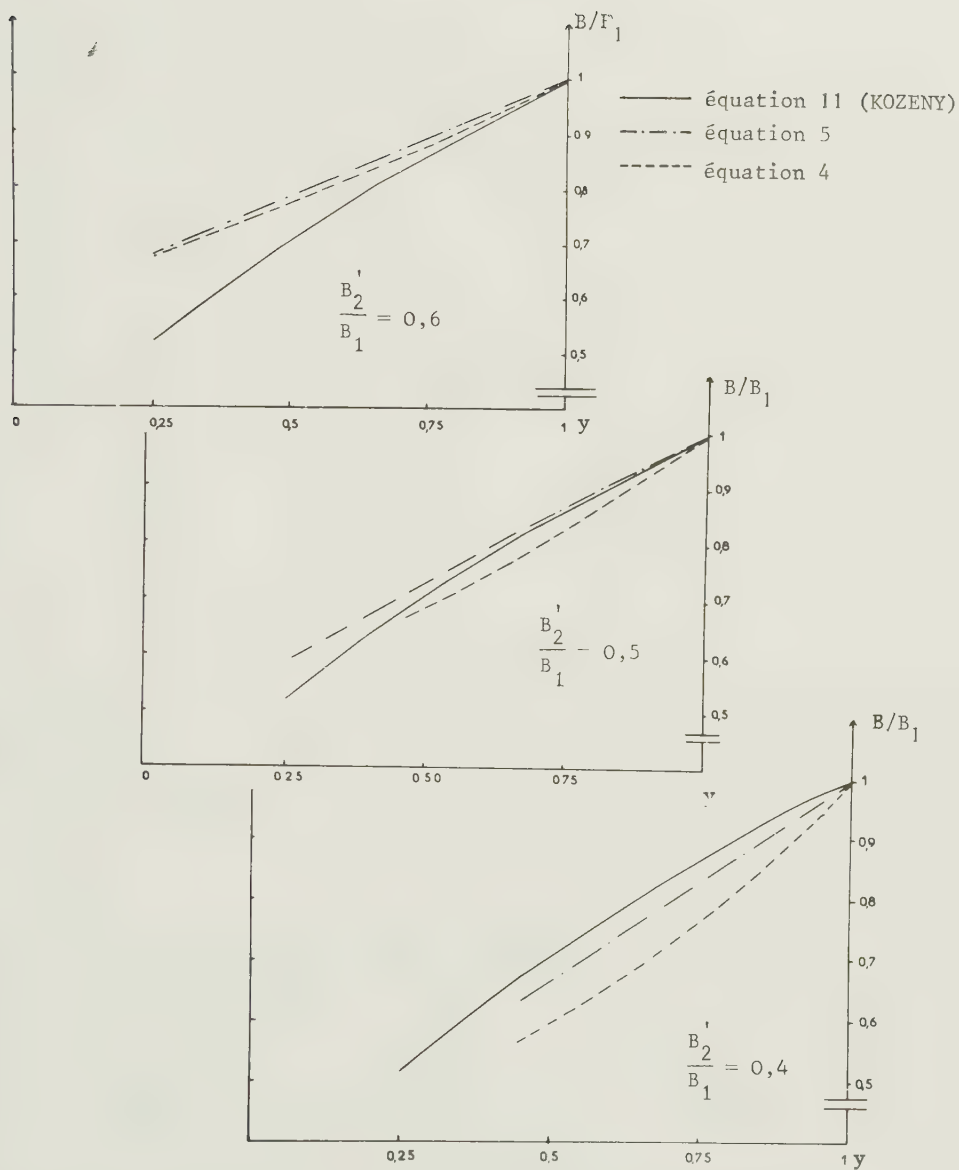


Fig. 8 : Comparaison de l'équation de KOZENY avec les lois de composition des perméabilités pour les mélanges à ségrégation minimale.

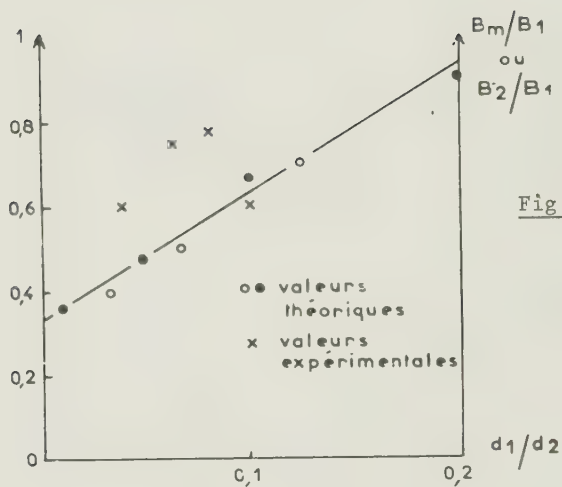


Fig. 10 : Variation de B'_2 et B_m avec d_1/d_2 .

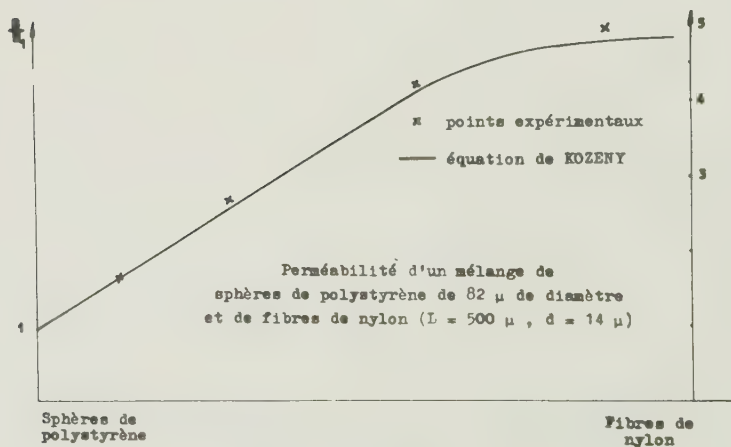


Fig. 11

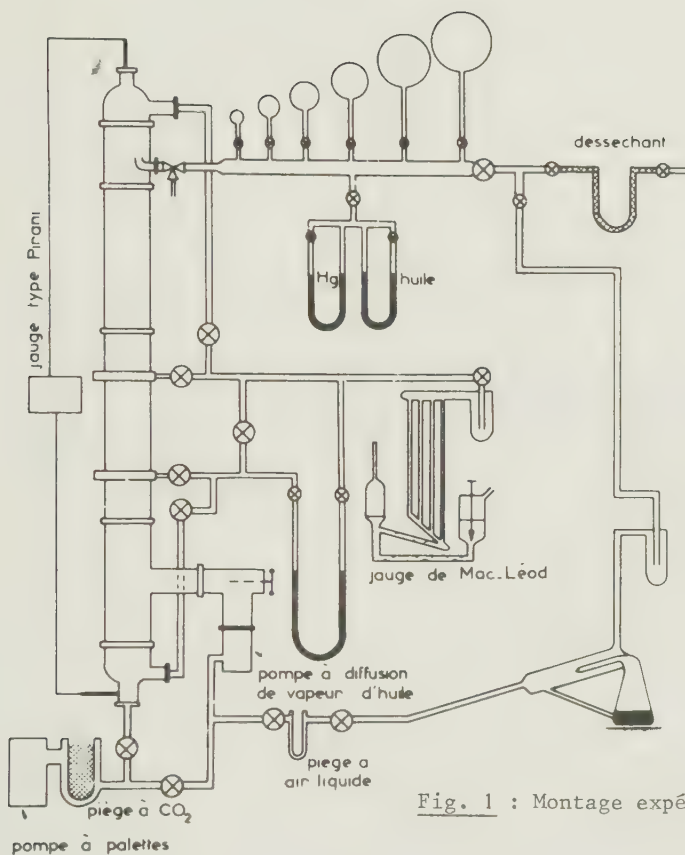
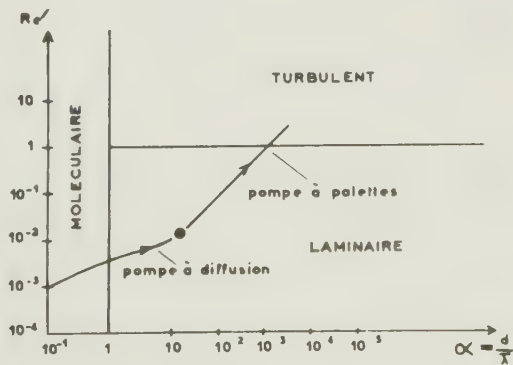
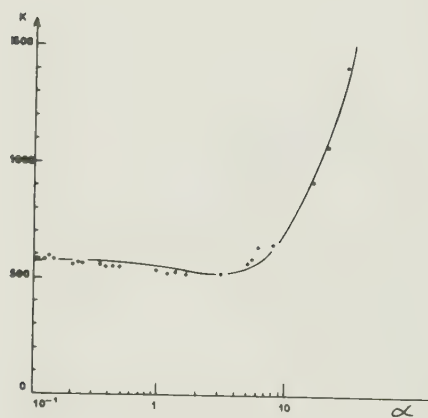


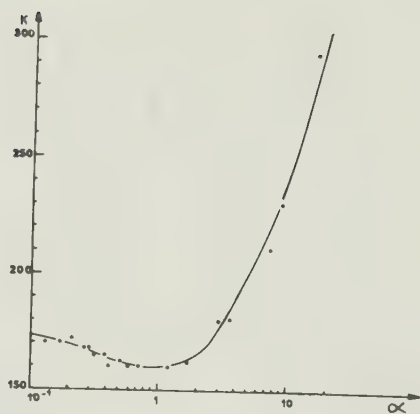
Fig. 1 : Montage expérimental.

Fig. 2 : Domaine de variation dans le plan Re vs α

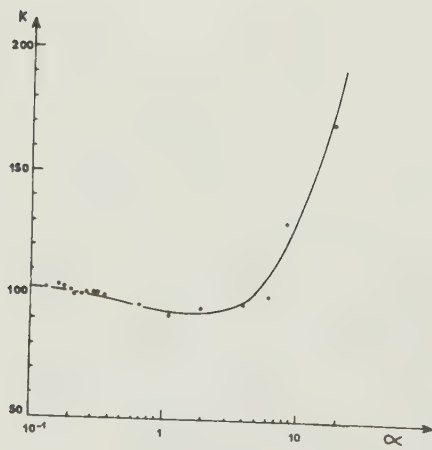




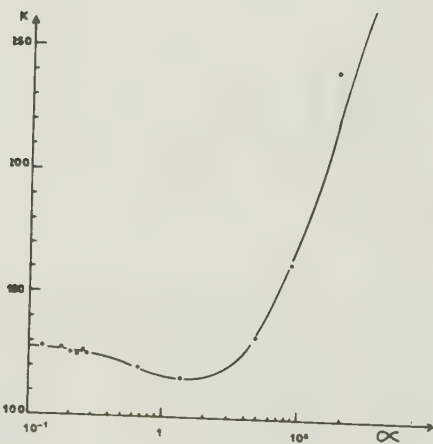
$$y = 0$$



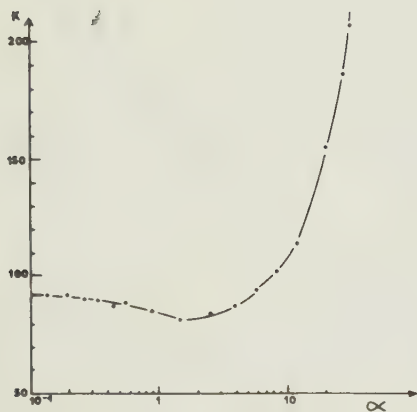
$$y = 0,132$$



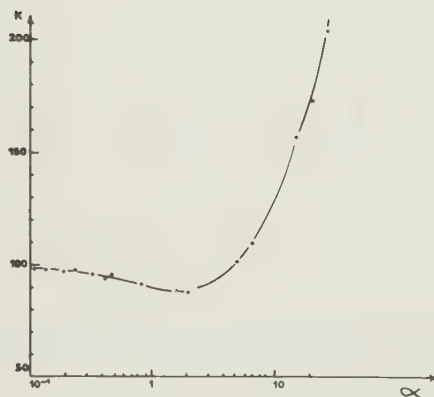
$$y = 0,42$$



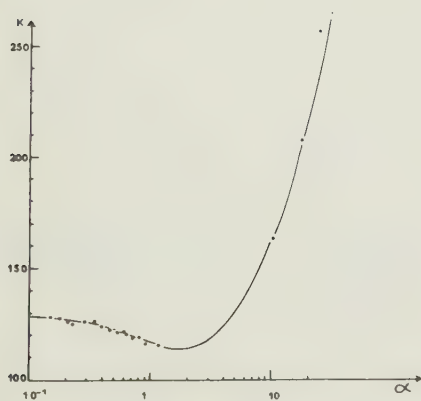
$$y = 0,785$$



$$y = 0,219$$



$$y = 0,365$$



$$y = 1$$

Fig. 3 : Variation de la perméabilité
avec la pression réduite en
régime intermédiaire pour un
mélange binaire de sphères :
 $d_1 = 0,101$ cm, $d_2 = 0,475$ cm

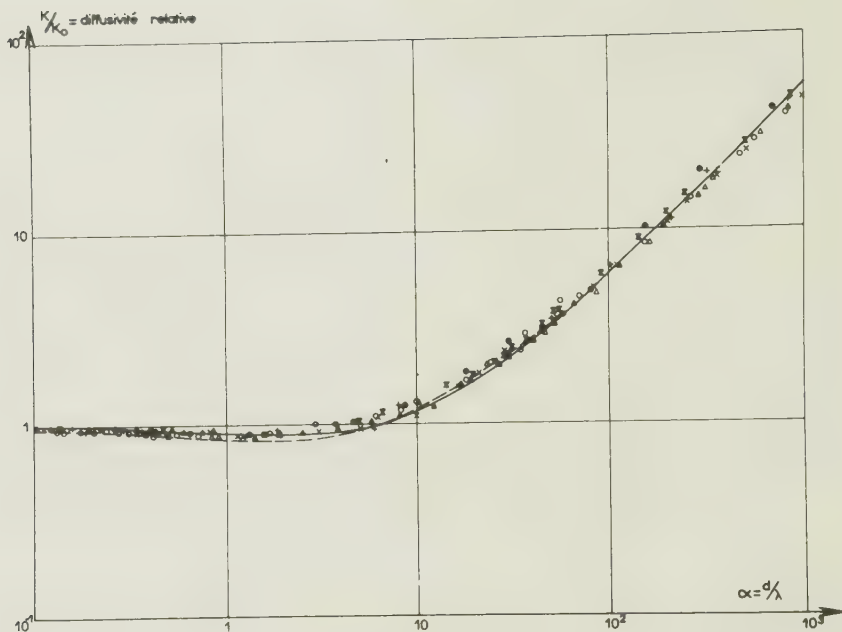


Fig. 4 : Variation de la perméabilité réduite avec la pression réduite en régime intermédiaire.

Comparaison de nos résultats expérimentaux avec l'équation 38 — et 45 ----

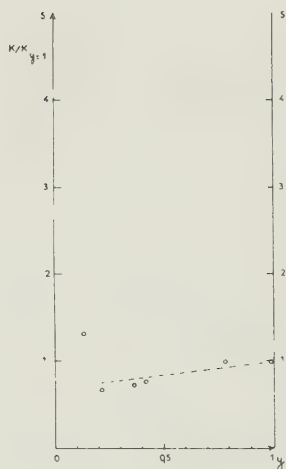


Fig. 5 : Variation de la perméabilité de KNUDSEN avec la composition d'un mélange binaire de sphères.

ANNEXES

CHAPITRE 1

Annexe 1 : Méthode de détermination du diamètre moyen et de l'écart type	35
Annexe 2 : Résultats expérimentaux sur la porosité des mélanges binaires de grains sphériques	37
Annexe 3 : Détermination des volumes granulaires partiels d'après les résultats expérimentaux	45

CHAPITRE 2

Annexe 1 : Zone perturbée créée par un obstacle sphérique	47
---	----

CHAPITRE 3

Annexe 1 : Résultats des essais de perméamétrie en régime laminaire	51
---	----

CHAPITRE 4

Annexe 1 : Calcul d'erreurs dans la détermination de la perméabilité	53
Annexe 2 : Résultats expérimentaux. Perméabilité en régime moléculaire et intermédiaire	56

CHAPITRE 1 - ANNEXE 1

METHODE DE DETERMINATION DU DIAMETRE MOYEN ET DE L'ECART TYPE*

Cette méthode consiste à déterminer les valeurs des observations dépassées par $1/16$, $1/4$, $1/2$, $3/4$ et $15/16$ des 100 observations, c'est à dire d_6 , d_{25} , d_{50} , d_{75} , d_{94} .

On calcule la moyenne par :

$$m = \frac{1}{6} [d_6 + d_{25} + 2d_{50} + d_{75} + d_{94}]$$

On calcule l'écart type par :

$$\sigma = \frac{1}{4} [d_6 + \frac{3}{4} d_{25} - \frac{3}{4} d_{75} - d_{94}]$$

Cette méthode est très peu sensible aux écarts à la normalité.

On constate que les résultats obtenus sont identiques à ceux que fournit le papier galtonien.

Par exemple :

$$d_m = \frac{1}{6} [645 + 600 + 1100 + 515 + 435] = 550\mu$$

$$\sigma = \frac{1}{4} [645 + 450 - 387 - 435] = 68$$

(*) QUENOUILLE - Méthodes de calcul statistiques rapides (p. 14) DUNOD.

CHAPITRE 1 - ANNEXE 2

RESULTATS EXPERIMENTAUX SUR LA POROSITE DES MELANGES BINAIRES DE GRAINS SPHERIQUES

NOS RESULTATS

$$I - d_1 = 545 \mu ; d_2 = 4730 \mu ; \frac{d_1}{d_2} = 0,115$$

y	ε exp.	ε calculé d'après les équations (29) et (30)
0	0,355	0,35
0,206	0,205	0,181
0,228	0,176	0,169
0,26	0,171	0,166
0,43	0,225	0,227
0,751	0,298	0,303
1	0,352	0,35

$$\text{II} - d_1 = 1010 \mu ; d_2 = 4730 \mu ; \frac{d_1}{d_2} = 0,212$$

y	ϵ exp.	ϵ calculé d'après les équations (29) et (30)
0	0,357	0,35
0	0,353	0,35
0,132	0,262	0,262
0,136	0,258	0,258
0,219	0,213	0,212
0,228	0,225	0,214
0,259	0,229	0,221
0,282	0,223	0,225
0,292	0,225	0,227
0,343	0,234	0,234
0,365	0,240	0,242
0,379	0,250	0,245
0,420	0,252	0,253
0,534	0,267	0,275
0,785	0,320	0,318
1	0,352	0,35

$$\text{III} - d_1 = 1540 \mu ; d_2 = 4730 \mu ; \frac{d_1}{d_2} = 0,326$$

y	ϵ exp.	ϵ calculé d'après les équations (29) et (30)
0	0,355	0,35
0,135	0,294	0,302
0,220	0,266	0,268
0,265	0,265	0,253
0,590	0,306	0,299
1	0,352	0,35

$$\text{IV} - d_1 = 2540 \mu ; d_2 = 4730 \mu ; \frac{d_1}{d_2} = 0,536$$

y	ϵ exp.	ϵ calculé d'après les équations (29) et (30)
0	0,355	0,35
0,067	0,340	0,338
0,14	0,315	0,323
0,27	0,310	0,308
0,50	0,328	0,322
1	0,342	0,35

RESULTATS DE Mc GEARY D'APRES (3)

y	ϵ expé.	ϵ calculé	
0,3	0,188	0,191	$\frac{d_1}{d_2} = 0,089$ $\epsilon_1 = \epsilon_2 = 0,375$
0,35	0,210	0,208	
0,50	0,263	0,254	
0,70	0,318	0,307	
0,25	0,208	0,203	$\frac{d_1}{d_2} = 0,153$ $\epsilon_1 = \epsilon_2 = 0,375$
0,30	0,217	0,217	
0,35	0,235	0,231	
0,40	0,248	0,244	
0,1	0,338	0,336	$\frac{d_1}{d_2} = 0,29$ $\epsilon_1 = \epsilon_2 = 0,375$
0,5	0,30	0,301	
0,7	0,33	0,332	
0,1	0,318	0,310	$\frac{d_1}{d_2} = 0,209$ $\epsilon_1 = \epsilon_2 = 0,375$
0,4	0,275	0,261	
0,5	0,295	0,283	
0,2	0,216	0,219	$\frac{d_1}{d_2} = 0,06$ $\epsilon_1 = \epsilon_2 = 0,375$
0,25	0,178	0,167	
0,30	0,185	0,182	
0,35	0,196	0,199	
0,50	0,234	0,248	
0,20	0,219	0,219	$\frac{d_1}{d_2} = 0,0143$ $\epsilon_1 = 0,405 \quad \epsilon_2 = 0,375$
0,25	0,171	0,167	
0,30	0,170	0,160	
0,35	0,180	0,180	
0,40	0,204	0,199	

RESULTATS DE WESTMAN ET HUGILL D'APRES (9)

y	ϵ expé.	ϵ calculé	
0,4	0,276	0,267	
0,5	0,302	0,299	$\frac{d_1}{d_2} = 0,125$
0,6	0,330	0,328	
0,7	0,356	0,356	$\epsilon_1 = 0,425 \quad \epsilon_2 = 0,382$
0,8	0,386	0,381	
0,9	0,404	0,404	
0,1	0,315	0,308	
0,3	0,185	0,191	$\frac{d_1}{d_2} = 0,02$
0,4	0,236	0,235	
0,5	0,279	0,275	$\epsilon_1 = 0,425 \quad \epsilon_2 = 0,377$
0,6	0,316	0,311	
0,8	0,378	0,373	
0,5	0,282	0,276	$\frac{d_1}{d_2} = 0,159$
0,6	0,302	0,300	
0,8	0,348	0,343	$\epsilon_1 = 0,382 \quad \epsilon_2 = 0,377$

RESULTATS DE TICKELL, MECHEM, Mc CURDY d'après (31)

y	ϵ expé.	ϵ calculé	
0,1	0,345	0,339	$\frac{d_1}{d_2} = 0,5$ $\epsilon_1 = 0,385 \quad \epsilon_2 = 0,361$
0,35	0,331	0,316	
0,50	0,337	0,333	
0,65	0,348	0,350	
0,2	0,351	0,347	$\frac{d_1}{d_2} = 0,707$ $\epsilon_1 = 0,376 \quad \epsilon_2 = 0,361$
0,35	0,351	0,353	
0,50	0,352	0,354	
0,65	0,354	0,364	
0,50	0,31	0,301	$\frac{d_1}{d_2} = 0,25$ $\epsilon_1 = 0,389 \quad \epsilon_2 = 0,361$
0,65	0,332	0,330	
0,80	0,355	0,356	
0,05	0,332	0,327	$\frac{d_1}{d_2} = 0,0093$ $\epsilon_1 = 0,385 \quad \epsilon_2 = 0,361$
0,1	0,294	0,290	
0,15	0,254	0,248	
0,20	0,206	0,201	
0,27	0,129	0,123	
0,30	0,155	0,162	
0,40	0,198	0,204	
0,50	0,235	0,241	
0,60	0,270	0,275	
0,70	0,301	0,306	
0,80	0,331	0,335	
0,90	0,361	0,361	

RESULTATS DE NAAR D'APRES (38)

y	ϵ expé.	ϵ calculé	$\epsilon_1 = \epsilon_2 = 0,362$
0,524	0,252	0,245	$d_1/d_2 = 0,062$
0,274	0,169	0,164	
0,08	0,321	0,307	
0,285	0,190	0,178	
0,385	0,214	0,210	
0,685	0,310	0,292	$\frac{d_1}{d_2} = 0,085$
0,04	0,347	0,337	
0,148	0,259	0,259	
0,279	0,241	0,227	
0,37	0,255	0,247	
0,39	0,260	0,251	$\frac{d_1}{d_2} = 0,209$
0,57	0,294	0,288	
0,63	0,305	0,299	
0,69	0,325	0,310	
0,215	0,289	0,292	
0,370	0,292	0,291	$\frac{d_1}{d_2} = 0,353$
0,495	0,308	0,306	
0,735	0,342	0,334	
0,09	0,331	0,338	$\frac{d_1}{d_2} = 0,419$
0,19	0,310	0,310	
0,45	0,315	0,318	
0,64	0,337	0,334	
y	ϵ expé.	ϵ calculé	$\epsilon_1 = \epsilon_2 = 0,362$
0,15	0,345	0,335	$\frac{d_1}{d_2} = 0,595$
0,155	0,341	0,335	
0,305	0,338	0,336	
0,475	0,345	0,343	
0,59	0,344	0,347	
0,720	0,354	0,352	$\frac{d_1}{d_2} = 0,71$
0,085	0,357	0,355	
0,17	0,354	0,350	
0,28	0,352	0,346	
0,46	0,353	0,343	
0,675	0,359	0,352	

RESULTATS DE YERAZUNIS D'APRES (39)

y	ε expé.	ε calculé	$\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 0,361$
0,415	0,293	0,306	$\frac{d_1}{d_2} = 0,388$
0,430	0,291	0,307	
0,470	0,301	0,311	
0,49	0,303	0,313	
0,61	0,315	0,325	
0,65	0,316	0,329	
0,70	0,32	0,334	
0,73	0,324	0,337	
0,785	0,333	0,342	
0,83	0,34	0,346	
0,90	0,347	0,353	$\frac{d_1}{d_2} = 0,293$
0,33	0,256	0,266	
0,33	0,259	0,266	
0,40	0,266	0,277	
0,415	0,264	0,280	
0,50	0,279	0,293	
0,50	0,284	0,293	
0,60	0,296	0,307	
0,7	0,314	0,322	
0,5	0,262	0,265	$\frac{d_1}{d_2} = 0,174$
0,5	0,265	0,265	
0,6	0,281	0,286	
0,7	0,306	0,307	
0,3	0,185	0,182	$\frac{d_1}{d_2} = 0,0833$
0,32	0,195	0,188	
0,35	0,203	0,197	
0,40	0,217	0,213	
0,40	0,219	0,213	
0,50	0,245	0,242	
0,60	0,271	0,269	
0,70	0,296	0,294	
0,80	0,319	0,318	
0,90	0,342	0,340	

CHAPITRE 1 - ANNÉE 3

DETERMINATION DES VOLUMES GRANULAIRES PARTIELS

D'APRES LES RESULTATS EXPERIMENTAUX

$\frac{d_1}{d_2}$	$\frac{V'_2}{w_2}$	$\frac{V'_1}{w_1}$	
0,195	1,17	0,2	KING (21)
0,248	1,20	0,5	
0,02	1,03	0,01	WESTMAN et HUGILL (9)
0,125	1,13	0,05	
0,159	1,15	0,03	
0,06	1,04	0,01	
0,014	1	0,01	Mc GEARY (3)
0,089	1,075		
0,153	1,13	0,05	
0,161	1,17	0,01	
0,209	1,20	0,25	
0,29	1,26	0,7	
0,01	1	0	
0,352	1,24	0,9	TICKELL, MECHEM, Mc CURDY (31)
0,5	1,42	1,18	
0,71	1,47	1,40	

$\frac{d_1}{d_2}$	$\frac{v_2'}{w_2}$	$\frac{v_1'}{w_1}$	.
0,062	1,06		NAAR et collaborateurs (38)
0,085	1,09		
0,209	1,21	0,15	
0,353	1,32	0,8	
0,419	1,38	0,95	
0,595	1,49	1,25	
0,710	1,53	1,43	
0,083	1,08		YERAZUNIS et collaborateurs (39)
0,174	1,15		
0,293	1,23		
0,388	1,33		
0,115	1,12	0	NOS RESULTATS
0,213	1,205	0,06	
0,326	1,30	0,7	
0,536	1,47	1,15	

CHAPITRE 2 - ANNEXE 1

ZONE PERTURBEE CREEE PAR UN OBSTACLE SPHERIQUE

Ce modèle repose sur l'hypothèse qu'une sphère de diamètre d_2 plongée dans un lit de sphères de diamètre d_1 ($d_2 > d_1$) engendre une zone perturbée limitée à l'espace compris entre les sphères concentriques de diamètre d_2 et $\sqrt{d_2^2 + 2d_1d_2}$: cette dernière limite correspond aux points de contact des petites sphères adjacentes à la grosse.

Soit un empilement de grains sphériques de diamètre d_1 . Si on isole par la pensée une zone comprise entre deux sphères concentriques de diamètre d_2 et $\sqrt{d_2^2 + 2d_1d_2}$, on peut distinguer trois classes parmi les grains sphériques dont une partie au moins se trouve dans la zone (cf. fig. 3) :

classe I : le centre se trouve à une distance de 0 comprise entre r_2 et r_3

classe II : le centre se trouve à une distance de 0 comprise entre r_2 et r_5

classe III : le centre se trouve à une distance de 0 comprise entre r_5 et r_6

Toute sphère dont une fraction se trouve dans le domaine considéré appartient à l'une de ces catégories.

En supposant que les centres de sphères sont également répartis dans l'espace (empilement désordonné, homogène et isotrope), le nombre de centres de sphères par unité de volume est donné par :

$$n = \frac{3(1-\epsilon_0)}{4\pi r_1^3}$$

soit :

$$N_I = (1-\epsilon_0) \frac{(r_2^3 - r_3^3)}{r_1^3}$$

$$N_{II} = (1-\epsilon_0) \frac{(r_5^3 - r_2^3)}{r_1^3}$$

$$N_{III} = (1-\epsilon_0) \frac{(r_6^3 - r_5^3)}{r_1^3}$$

Faisons alors l'hypothèse que la matérialisation de la sphère de diamètre d_2 aura pour effet :

- d'éliminer les sphères de la classe I
- de repousser les sphères de la classe II de façon qu'elles soient juste au contact de la sphère de base
- de ne pas affecter les sphères de la classe III

La porosité dans la zone perturbée est alors donnée par :

$$\varepsilon' = 1 - \frac{N_{II} v'_{II} + N_{III} \bar{v}_{III}}{v_{\text{pert}}} \quad (1)$$

v'_{II} est le volume commun à la sphère de rayon r_4 et à une sphère de la classe II après qu'elle ait été repoussée

$\bar{v}_{III}$ est le volume moyen de la partie commune à la sphère de rayon r_4 et aux sphères de la classe III

Il nous faut donc établir en premier lieu l'expression générale du volume commun à deux sphères sécantes.

Soient deux sphères sécantes de centres O et O_1 , de rayon respectif r et r_1 . Dans le cas où O est à l'extérieur de la sphère (O_1), calculons le volume v commun à ces deux sphères : c'est la somme de deux segments sphériques de hauteur h et h_1 (cf. fig. ci-après).

La portion de la droite des centres comprise à l'intérieur du volume commun a pour longueur :

$$y = h + h_1$$

Si x est le rayon du cercle commun aux deux sphères :

$$v = \pi h_1 \left(\frac{x^2}{2} + \frac{h_1^2}{6} \right) + \pi h \left(\frac{x^2}{2} + \frac{h^2}{6} \right) \quad (2)$$

Par des considérations géométriques simples, on peut exprimer h , h_1 et x^2 en fonction de r , r_1 et L longueur du segment OO_1 .

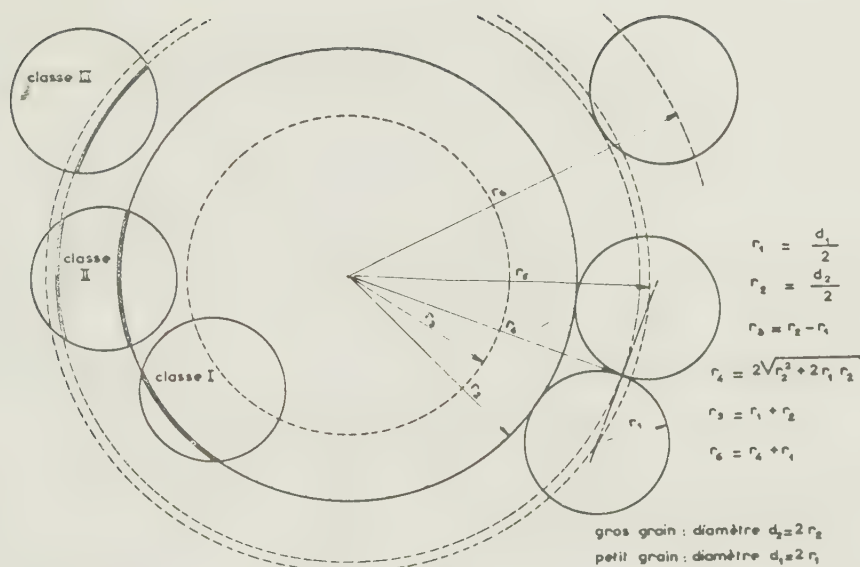
$$L = r + r_1 - y$$

$$h_1 = \frac{-L^2 + 2Lr_1 + r_1^2 - r^2}{2L}$$

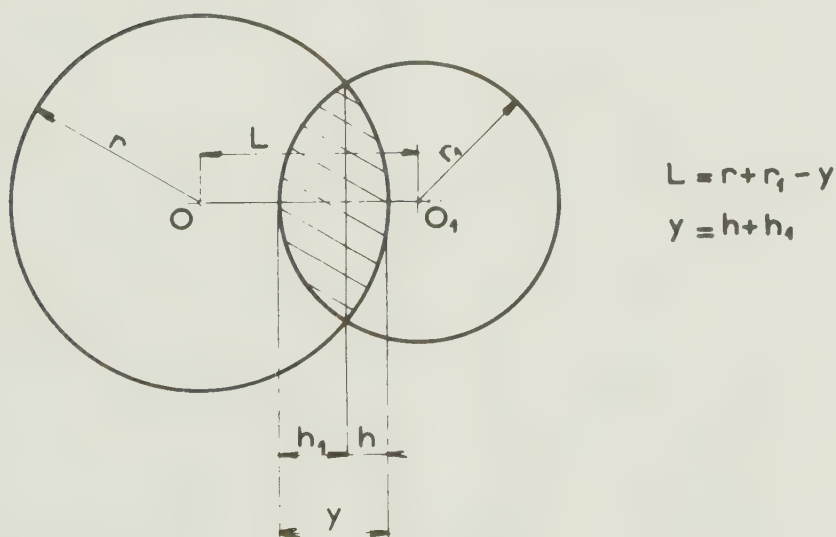
$$h = \frac{-L^2 + 2Lr + r_1^2 - r^2}{2L}$$

$$x^2 = h_1 (2r_1 - h_1) = \frac{1}{4L^2} \left[-L^4 + 2(r^2 + r_1^2)L^2 - (r_1^2 - r^2)^2 \right]$$

On obtient dans ces conditions une nouvelle expression de v :



(Fig. 3) Zone perturbée créée par un obstacle sphérique de diamètre d_2 dans un lit de sphères de diamètre d_1



Calcul du volume commun à deux sphères

avec

$$v = \pi \left[\frac{1}{12} L^3 + (c - 0,5a^2)L + \frac{1}{6}a(a^2 + 3b^2) - 0,25 a^2 b^2 L^{-1} \right] \quad (3)$$

$$\begin{aligned} a &= r_1 + r \\ b &= r_1 - r \\ c &= r \cdot r_1 \end{aligned}$$

Le volume v_{II} qu'occupe la portion d'une sphère de la classe II comprise à l'intérieur de la zone perturbée, après matérialisation de la sphère de base, se calcule immédiatement en faisant dans (3) :

$$r = r_4 = 2 \sqrt{r_2^2 + 2r_1 r_2}$$

$$L = r_5 = r_1 + r_2 \quad (\text{voir fig. 3})$$

Pour les sphères de la classe III, r est constant :

$$r = r_4 = 2 \sqrt{r_2^2 + 2r_1 r_2}$$

mais L varie de

$$L_1 = r_1 + r_2 \quad \text{à} \quad L_2 = r_1 + r_4 \quad (\text{voir fig. 3})$$

Dans un élément de couronne sphérique d'épaisseur d_L et de volume $4\pi L^2 dL$, v est constant. Nous calculerons sa valeur moyenne dans tout le domaine par

$$\bar{v}_{III} = \frac{\int_{L_1}^{L_2} v(L) \cdot 4\pi L^2 dL}{\left[\frac{4}{3} \pi L^3 \right]_{L_1}^{L_2}} = \frac{\int_{L_1}^{L_2} v(L) \cdot 4\pi L^2 dL}{v_p}$$

Soit :

$$\begin{aligned} \bar{v}_{III} &= \frac{4\pi^2}{v_p} \frac{1}{12} \left[\frac{L^6}{6} \right]_{L_1}^{L_2} + (c - 0,5 a^2) \left[\frac{L^4}{4} \right]_{L_1}^{L_2} \\ &\quad + \frac{1}{6} a (a^2 + 3b^2) \left[\frac{L^3}{3} \right]_{L_1}^{L_2} - 0,25 a^2 b^2 \left[\frac{L^2}{2} \right]_{L_1}^{L_2} \quad (4) \end{aligned}$$

Dans ces conditions, le calcul de ϵ' d'après l'équation (1) permet de remplir le tableau suivant :

d_1/d_2	ϵ'
0,001	0,56
0,005	0,56
0,01	0,562
0,05	0,563
0,1	0,576
0,2	0,589
0,4	0,607

CHAPITRE 3 - ANNEXE 1

RESULTATS DES ESSAIS DE PERMEAMETRIE A L'AIR EN REGIME LAMINAIRE

($Re < 1, \alpha > 100$) SUR UN MELANGE BINAIRE DE SPHERES DE

DIAMETRES 0,475 et 0,101 CM

Caractéristiques de l'empilement	Flux en $\frac{\text{torr}}{\text{cm}^3/\text{s}}$	Δp torr	K $\frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$	$\bar{p}$ cgs	$Re = \frac{\rho u}{a_g (1-\epsilon) \eta}$	Perméabilité
y = 0 $\epsilon = 0,355$ $d_g = 0,475$	9.800	2,96	3.810	4.300	0,135	$\frac{dK}{d\bar{p}} = 0,8$ $B_o = 1,44 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$
	23.500	4,19	6.450	7.630	0,323	
	31.200	4,52	7.930	9.400	0,429	
	48.000	5,12	10.800	13.100	0,66	
	71.500	5,6	14.700	17.700	0,982	
y = 0,132 $\epsilon = 0,251$ $d_g = \frac{6}{a_g} = 0,33$	8.060	1,57	1.510	$11,2 \cdot 10^3$	$6,5 \cdot 10^{-2}$	$\frac{dK}{d\bar{p}} = 0,092$ $B_o = 1,66 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2$
	14.200	1,70	2.500	22,7	0,115	
	20.500	1,75	3.430	32,0	0,166	
	26.100	1,79	4.260	40,5	0,212	
	31.000	1,82	5.000	50,0	0,251	
y = 0,219 $\epsilon = 0,209$ $d_g = \frac{6}{a_g} = 0,258$	43.400	1,86	6.840	70,0	0,352	$\frac{dK}{d\bar{p}} = 0,03$ $B_o = 5,4 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$
	72.400	1,92	11.000	117	0,587	
	112.000	2,05	16.000	170	0,908	
	8.600	4,51	595	$15,8 \cdot 10^3$	$5,35 \cdot 10^{-2}$	
	15.700	5,13	955	27,5	$9,77 \cdot 10^{-2}$	
y = 0,365 $\epsilon = 0,24$ $d_g = \frac{6}{a_g} = 0,205$	24.200	5,48	1.380	41,2	0,151	$\frac{dK}{d\bar{p}} = 0,034$ $B_o = 6,12 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$
	30.600	5,74	1.660	48,5	0,190	
	71.300	6,13	3.630	115,0	0,44	
	172.000	6,49	8.300	254,0	1,07	
	12.100	3,8	890	$21,1 \cdot 10^3$	$5,98 \cdot 10^{-2}$	
y = 0,42 $\epsilon = 0,25$ $d_g = \frac{6}{a_g} = 0,186$	17.300	4,05	1.195	$29,2 \cdot 10^3$	$8,55 \cdot 10^{-2}$	$\frac{dK}{d\bar{p}} = 0,034$ $B_o = 6,12 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$
	22.200	4,15	1.500	36,9	0,11	
	43.500	4,45	2.740	79,7	0,215	
	76.500	4,59	4.680	135,0	0,378	
	112.000	4,83	6.500	185	0,553	
y = 1 $\epsilon = 0,355$ $d_g = 0,101$	150.000	4,90	8.570	245	0,741	$\frac{dK}{d\bar{p}} = 0,036$ $B_o = 6,48 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2$
	193.000	4,97	10.900	315	0,954	
	9.000	4,13	683	$16,1 \cdot 10^3$	$4,14 \cdot 10^{-2}$	
	18.300	4,74	1.150	31,3	$8,43 \cdot 10^{-2}$	
	32.900	5,08	2.030	57,0	0,152	
	79.900	5,34	4.680	133,0	0,368	
	112.000	5,48	6.390	187,0	0,516	
	151.000	5,74	8.240	240	0,695	
	225.000	5,83	12.000	346	1,04	
	70.400	4,02	1.100	$28,1 \cdot 10^3$	0,194	
	178.000	7,55	2.070	53,9	0,491	
	334.000	14,4	3.940	104,0	0,922	

RESULTATS D'ESSAIS DE PERMEAMETRIE A L'EAU
SUR UN MELANGE BINAIRE DE SPHERES DE DIAMETRES
0,25 et 0,0383 CM

	0	0,206	0,229	0,297	0,51	0,76	1
$\frac{n}{2}$	$3,56 \cdot 10^{-5}$	$1,033 \cdot 10^{-6}$	$0,846 \cdot 10^{-6}$	$0,753 \cdot 10^{-6}$	$0,796 \cdot 10^{-6}$	$0,780 \cdot 10^{-6}$	$0,852 \cdot 10^{-6}$
$\frac{B_1}{B_1}$	1	$5,2 \cdot 10^{-3}$	~ 0	$-2,88 \cdot 10^{-3}$	$-1,6 \cdot 10^{-3}$	$-2,07 \cdot 10^{-3}$	0

CHAPITRE IV - ANNEXE 1

CALCUL D'ERREURS DANS LA DETERMINATION DE LA PERMEABILITE

MESURES DE DEBITS

La localisation de notre appareil était telle que dans les conditions normales de fonctionnement et sans prendre de précautions particulières, la variation de température n'était jamais supérieure à $1/5^{\circ}$ dans un intervalle d'une demie heure, ce qui provoque donc au plus une variation relative de $1/5.273$ sur la pression dans les ballons de réserve.

Afin de rendre ce phénomène négligeable, nous avons fait en sorte qu'au cours d'un essai d'une demie heure la variation de pression dans les ballons entre le début et la fin de l'expérience soit au moins cent fois supérieure. Il n'est pas souhaitable toutefois que la variation de flux soit trop rapide car il ne serait plus possible alors de faire l'hypothèse de l'état quasi stationnaire.

En définitive nous avons adapté le volume des ballons de réserve de telle façon que la variation de pression soit de l'ordre de 10% en une demie heure. Dans ces conditions le temps de passage dans l'installation est toujours inférieur à 15 s.

Des mesures régulières de la pression dans les ballons et de la pression de part et d'autre du lit poreux permettant de contrôler la variation régulière de ces grandeurs.

Ce mode opératoire nous permet de mesurer le flux avec une précision relative de $\pm 1\%$ ce qui est également la précision des mesures faites avec rotamètres.

MESURES DE PRESSION

$$- \bar{p} \approx 10^{-1} \text{ mm Hg}$$

Ce domaine de pression a été obtenu avec la pompe à diffusion

d'huile. La pression en aval du lit est beaucoup plus faible que la pression en amont, toutes deux mesurées avec une jauge de McLeod.

Dans ces conditions on estime la précision relative sur Δp et $\bar{p}$ à $\pm 1 \%$.

$$- 10^{-1} \lesssim \bar{p} \lesssim 2 \text{ mm Hg}$$

La pompe à diffusion est hors circuit. Les pressions amont et aval sont du même ordre de grandeur : elles doivent toujours être mesurées avec la jauge de McLeod.

Dans ces conditions l'incertitude sur Δp et $\bar{p}$ atteint et parfois dépasse $\pm 2 \%$.

$$- \bar{p} \gtrsim 2 \text{ mm Hg}$$

Les mesures de pression sont faites à l'aide d'un tube en U et d'un cathetomètre.

La précision est meilleure que 1% .

Dans ces conditions et indépendamment des erreurs systématiques que nous examinons après, on peut dresser le tableau suivant :

	$\bar{p} \lesssim 10^{-1} \text{ mm Hg}$	$10^{-1} < \bar{p} < 2 \text{ mm Hg}$	$\bar{p} \gtrsim 2 \text{ mm Hg}$
Erreur sur K	$\pm 3 \%$	$\pm 5 \%$	$< 3 \%$
Erreur sur $\bar{p}$	$\pm 1 \%$	$\pm 2 \%$	$< 1 \%$

ERREURS SYSTEMATIQUES

- Pour un empilement donné

- sur la longueur Z du lit $\pm 0,5 \%$
- sur la surface spécifique $\pm 1 \%$
- sur la porosité $\pm 0,75 \%$

qui, ajouté à l'erreur antérieure donne :

Erreur sur K	$\pm 3,5 \%$	$\pm 5,5 \%$	$< 3,5 \%$
Erreur sur α	$\pm 3 \%$	$\pm 4 \%$	$< 3 \%$

$\pm 3 \%$. D'autre part, l'erreur dans le calcul de K_{Derjagin} est de

- Pour tous les empilements il y a une erreur systématique dans la détermination de l'aire de la section droite de la colonne contenant le lit car cette colonne n'est pas rigoureusement cylindrique. On peut évaluer cette erreur à $\pm 2 \%$.

En définitive :

Erreur sur K	$\pm 5,5 \%$	$+ 7,5 \%$	$< 5,5 \%$
Erreur sur α	$\pm 3 \%$	$+ 4 \%$	$< 3 \%$

CHAPITRE IV - ANNEXE 2

PERMEABILITE A L'AIR DES EMPILEMENTS BINAIRES DE SPHERES
DE 0,475 ET 0,101 CM DE DIAMETRE

(Régime moléculaire et intermédiaire)

Résultats expérimentaux

Caractéristiques de l'empilement : $y = 0$ $d_g = 0,475$
 $\epsilon = 0,355$ $K_o = 595$

K cm^2/s	K/K_o	α	$\bar{p}_{\text{cgs}}$
581	0,975	0,119	4,42
589	0,99	0,135	5,01
582	0,975	0,145	5,39
560	0,94	0,209	7,75
568	0,96	0,228	8,45
563	0,95	0,249	9,24
565	0,96	0,268	9,92
561	0,915	0,344	12,8
546	0,93	0,381	14,2
557	0,925	0,427	15,8
552	0,9	0,489	17,8
534	0,875	0,95	35,4
520	0,88	1,15	42,8
526	0,875	1,36	50,3
521	0,88	1,64	60,8
525	0,914	3,08	114
566	0,95	5,05	188
584	0,98	5,46	204
634	1,07	6,25	231
645	1,08	8,25	306
915	1,54	16,3	604
1.060	1,78	21,3	789
1.400	2,35	29	1.070
2.045	3,44	54	2.000
2.975	5,00	84,5	3.130
3.810	6,4	111,5	4.300
6.450	10,8	206	7.630
7.930	13,3	253	9.390
10.790	18,1	360	13.100
14.700	24,7	517	17.700
27.700	46,5	1000	37.000

Caractéristiques de l'empilement : $y = 0,132$

$$d_g = \frac{6}{a_g} = 0,33$$

$$\epsilon = 0,251$$

$$K_0 = 180$$

K	K/K_0	α	$\bar{p}$
175	0,975	0,0497	4,25
176	0,98	0,118	10,1
170	0,945	0,132	11,3
172	0,955	0,145	12,4
171	0,950	0,155	13,3
170	0,945	0,178	15,2
172	0,955	0,202	17,3
169	0,94	0,216	18,5
168	0,935	0,272	23,2
168	0,935	0,281	24
168	0,935	0,292	24,9
165	0,915	0,304	26
167	0,928	0,316	27
165	0,915	0,328	28
165	0,915	0,386	33
160	0,89	0,42	36
162	0,90	0,468	40
163	0,905	0,503	43
161	0,895	0,55	47
160	0,89	0,595	51
160	0,89	0,715	61
160	0,89	1,2	103
162	0,9	1,7	145
180	1	2,97	254
180	1	3,74	320
195	1,08	6,20	530
210	1,17	8,25	705
230	1,28	10,2	890
293	1,63	18	1.540
358	2,04	25	2.140
430	2,39	35,1	3.000
521	2,9	37	3.160
536	2,98	45,6	3.900
647	3,6	58,6	5.020
783	4,35	71,8	6.140
860	4,78	80,7	6.900
1.508	8,4	154	11.200
2.500	13,9	266	22.700
3.430	19,1	374	32.000
4.260	23,7	475	40.500
5.000	28	561	48.000
6.840	38	820	70.000
11.050	61,5	1.370	117.000

Caractéristiques de l'empilement : $y = 0,219$

$$d_g = \frac{6}{a_g} = 0,258$$

$$\varepsilon = 0,209$$

$$K_0 = 93$$

K	K/K ₀	α	$\bar{p}$
92	0,99	0,035	4,8
92	0,99	0,096	13,3
92	0,99	0,135	18,6
92	0,99	0,192	26,6
91	0,98	0,26	36
90	0,967	0,328	45,5
88	0,945	0,432	60
89	0,955	0,534	74
85	0,915	0,875	121
82	0,88	1,44	200
83,5	0,90	2,52	350
88	0,945	3,9	540
94	1,02	5,85	812
103	1,11	8,2	1.140
115	1,24	12,3	1.710
156	1,67	19,5	2.710
187	2,01	27,4	3.800
208	2,24	30,9	4.290
250	2,68	41,0	5.700
309	3,31	53,8	7.450
374	4,02	67,5	9.350
595	6,4	114	15.800
955	10,3	198	27.500
1.380	14,8	297	41.200
1.660	17,8	350	48.500
3.630	39	830	115.000

Caractéristiques de l'empilement : $y = 0,365$

$$d_g = \frac{6}{a_g} = 0,205$$

$$\varepsilon = 0,24$$

$$K_0 = 100$$

K	K/K ₀	$\bar{p}_{cgs}$	α
100	1	2,32	0,016
99	0,99	3,39	0,023
99	0,99	5,90	0,04
99	0,99	9,17	0,063
98	0,98	15,8	0,108
98	0,98	19,3	0,133
97	0,97	26,7	0,184
98	0,98	34,3	0,236
96	0,96	37	0,254
96	0,96	47,2	0,324
97	0,97	53	0,366
94	0,94	59,5	0,409
96	0,96	67,5	0,465
92	0,92	119,5	0,82
89	0,89	232	1,59
88	0,88	278	1,91
102	1,02	721	4,95
110	1,10	945	6,5
157	1,57	2.100	14,4
173	1,73	2.860	19,6
204	2,04	3.710	25,5
248	2,48	4.560	31,3
267	2,67	5.630	38,7
324	3,24	6.600	45,7
375	3,75	7.560	52
221	2,21	4.235	29,1
380	3,8	8.120	55,7
590	5,9	13.400	92
891	8,91	21.100	145
1.200	12	29.150	200
1.500	15	36.900	254
2.740	27,4	79.700	513
4.680	46,8	135.000	860
6.500	65,0	185.000	1.230

Caractéristiques de l'empilement : $y = 0,42$ $d_g = \frac{6}{a_g} = 0,186$
 $\varepsilon = 0,252$ $K_o = 105$

K	K/K _o	α	$\bar{p}$
105	1	0,023	3,5
105	1	0,035	5,2
104	0,99	0,051	7,65
104	0,99	0,063	9,54
104	0,99	0,09	13,6
103	0,98	0,132	19,9
104	0,99	0,16	24
103	0,98	0,177	26,6
101	0,96	0,186	27,9
101	0,96	0,204	30,6
100	0,95	0,213	31,9
100	0,95	0,24	35,9
101	0,96	0,26	38,5
100	0,95	0,27	40,5
101	0,96	0,296	44,5
101	0,96	0,32	47,9
100	0,95	0,334	50
100	0,95	0,36	53,9
96	0,92	0,66	98,5
92	0,88	1,25	190
95	0,91	1,87	281
97	0,93	3,9	585
100	0,95	6	900
130	1,24	8,1	1.225
170	1,62	17,9	2.700
245	2,33	30,2	4.540
360	3,43	50,5	7.550
680	6,50	107	16.100
1.150	11,0	209	31.300
2.030	19,3	346	57.10 ³
4.680	44,6	845	133.10 ³
6.390	61	1.210	187.10 ³

Caractéristiques de l'empilement : $y = 0,785$

$$\varepsilon = 0,32$$

$$d_g = \frac{6}{a_g} = 0,122$$

$$K_o = 130$$

K	K/K _o	α	$\bar{p}$
130	1	0,031	5,07
128	0,985	0,065	10,6
128	0,985	0,079	12,9
128	0,985	0,129	21,2
128	0,985	0,177	29,1
127	0,975	0,186	30,5
128	0,985	0,196	32,2
126	0,97	0,206	33,9
126	0,97	0,217	35,6
125	0,96	0,23	37,7
126	0,97	0,242	39,7
127	0,975	0,254	41,7
126	0,97	0,269	44,1
126	0,97	0,284	46,5
120	0,925	0,655	108
116	0,89	1,33	219
133	1,02	4,65	761
163	1,25	8,65	1.420
240	1,85	18,2	3.000
340	2,64	30,2	5.000
555	4,27	57	9.340
1.320	10,2	156	25.700
2.450	18,9	298	48.900
5.280	40,6	700	115.000
12.300	94,5	1.620	266.000

Caractéristiques de l'empilement : $y = 1$ $d_g = 0,101$
 $\epsilon = 0,355$ $K_o = 130$

K	K/K_o	$\bar{p}$	α
130	1	3,6	0,021
129	0,995	4,95	0,029
129	0,995	7,20	0,042
129	0,995	9,31	0,055
127	0,975	14,70	0,087
129	0,995	17,8	0,105
128	0,985	25,4	0,15
128	0,985	31	0,18
126	0,970	36,1	0,21
125	0,96	39,7	0,234
126	0,97	48,7	0,286
126	0,97	59,2	0,349
123	0,945	67,4	0,397
122	0,94	78,1	0,46
121	0,93	91,4	0,538
121	0,93	104	0,613
120	0,925	109	0,642
121	0,93	115	0,678
118	0,91	122	0,72
118	0,91	129	0,76
119	0,915	138	0,815
117	0,9	147	0,85
116	0,89	157	0,925
116	0,89	196	1,16
164	1,26	1.730	10,2
208	1,60	2.970	17,5
257	1,98	4.060	24
390	3	8.090	47,5
608	4,68	14.900	88
1.100	8,45	28.000	165
2.070	15,9	54.000	318
3.940	30,3	104.000	613
7.500	57,6	224.000	1.320

NOM DE L'ETUDIANT : BEN AÏM Roger

Nature de la thèse : Doctorat ès Sciences Physiques

Vu, Approuvé

et Permis d'imprimer

NANCY, le 20 Mars 1970

Le Doyen,



A handwritten signature in dark ink, consisting of a large, stylized 'J' followed by a horizontal line and a flourish.

J. AUBRY

Cet exemplaire est imprimé
à des fins particulières et ne
peut en aucun cas être vendu.

Achevé d'imprimer le 27 Mars 1970
à l'Atelier de Documentation Universitaire
3, Rue Sellier NANCY

Dépôt légal N° 630 Faculté des Sciences Editeur
1er trimestre 1970



